

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física de Materiales



**DIFRACCIÓN Y HOLOGRAFÍA CON ELECTRONES EN EL
ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LOS SISTEMAS O/Ni(111) Y
O/Ni(100)**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

María Antonia Méndez Delgado

Bajo la dirección de la doctora

Klaus Heinz

Madrid, 2002

ISBN: 978-84-669-0439-1

©María Antonia Méndez Delgado, 1991

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Físicas

Departamento de Física de Materiales

**DIFRACCION Y HOLOGRAFIA CON
ELECTRONES EN EL ANALISIS
ESTRUCTURAL DE LOS SISTEMAS
O/Ni(111) Y O/Ni(100)**

M.^a Antonia Méndez Delgado

Madrid, 1993



La Tesis Doctoral de D. MARIA ANTONIA
MENDEZ DELGADO
Titulada Difracción y holografía con electrones en el
análisis estructural de los sistemas O/Ni (111) y O/Ni(100)
Director Dr. D. Federico SORIA GALLEG0 y Klaus Heinz
fue leída en la Facultad de ..Ciencias Físicas.....
de la UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, el día 11...
de octubre de 19⁹¹, ante el tribunal
constituido por los siguientes Profesores:
PRESIDENTE ..D..Eusebio.BERNABEU.MARTINEZ.....
VOCALD..Javier.PIQUEBAS.DE.NORIEGA.....
VOCALD..Pedro.de.ANDRES.RODRIGUEZ.....
VOCALD..Fernando.BRIONES.FERNANDEZ-POLA.....
SECRETARIO ..Dª..Nieves.de.DIEGO.OTERO.....

.....
habiendo recibido la calificación de *Apto. con*
laude por unanimidad.....

Madrid, a 11 de octubre de 1991.

EL SECRETARIO DEL TRIBUNAL.

N. de Iz

Colección Tesis Doctorales. N.º. 83/93

© M.ª Antonia Méndez Delgado

**Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía.
Escuela de Estomatología. Ciudad Universitaria.
Madrid, 1993.**

Ricoh 3700

Depósito Legal: M-6017-1993

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES

DIFRACCIÓN Y HOLOGRAFÍA CON
ELECTRONES EN EL ANÁLISIS ESTRUCTURAL
DE LOS SISTEMAS O/Ni(111) Y O/Ni(100)

Tesis
para optar al grado de
Doctora en Ciencias Físicas
presentada por
M^a ANTONIA MÉNDEZ DELGADO
y dirigida por el Dr. Klaus Heinz[†] y por el Dr. Federico Soria Gallego[‡]

[†]INSTITUTO DE FÍSICA APLICADA DE LA
UNIVERSIDAD DE ERLANGEN-NÜRNBERG

[‡]INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES (Sede A), C.S.I.C.
MADRID, 1991

A mis padres

ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN	1
2 SISTEMA EXPERIMENTAL	5
2.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL EQUIPO DE LEED	5
2.2 ÓPTICA DE LEED	7
2.3 EQUIPO "AUTOLEED"	10
2.3.1 CONSTITUYENTES DEL "AUTOLEED"	11
2.3.2 PERFILES VERTICALES DE INTENSIDAD	15
2.3.3 INTENSIDAD INTEGRADA DE UN REFLEJO	16
2.3.4 ESPECTROS $I(E)$	18
2.3.5 IMÁGENES COMPLETAS DE LA PANTALLA	23
3 SUPERFICIES O/Ni(100), O/Ni(111) Y SU PREPARACIÓN	26
3.1 SISTEMA O/Ni(100)	26
3.1.1 SUPERFICIE LIMPIA Ni(100)	27
3.1.2 SUPERESTRUCTURAS $p(2 \times 2)$ - $c(2 \times 2)$ -O/Ni(100)	27
3.2 SISTEMA O/Ni(111)	30
3.2.1 SUPERFICIE LIMPIA Ni(111)	30
3.2.2 SUPERESTRUCTURAS $p(2 \times 2)$ - $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -O/Ni(111)	30

4 ESTUDIO POR LEED CONVENCIONAL DE LA $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$- O/Ni(111)	34
4.1 MÉTODO STANDARD DE LA TEORÍA DINÁMICA	35
4.1.1 DISPERSIÓN ORIGINADA POR UN ÁTOMO	36
4.1.2 DISPERSIÓN ORIGINADA POR UNA SUPERFICIE (MÉTODO MI)	41
4.1.3 DISPERSIÓN ORIGINADA POR UNA SUPERFICIE. OTROS MÉTODOS	47
4.1.4 PARÁMETROS NO ESTRUCTURALES: V_{or} y V_{ci}	51
4.2 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTAL Y TEÓRICO	53
4.2.1 DESARROLLO DE LOS EXPERIMENTOS	53
4.2.2 PROCESO TEÓRICO	60
4.3 COMPARACIÓN TEORÍA-EXPERIMENTO	65
4.3.1 FACTORES-R	66
4.3.2 BÚSQUEDA DE LA ESTRUCTURA CORRECTA	68
4.3.3 ANÁLISIS COMPARATIVO DE LAS FASES $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Y $p(2 \times 2)$	70
5 FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA DE LEED DIFUSO	73
5.1 PRINCIPIOS TEÓRICOS DE LEED DIFUSO	74
5.2 COMPARACIÓN TEORÍA-EXPERIMENTO, FUNCIÓN Y	79

5.3	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL EN DLEED	82
5.3.1	CONDICIONES INICIALES DEL SISTEMA	83
5.3.2	TOMA DE IMÁGENES DEL FONDO DIFUSO Y SU TRATAMIENTO	85
5.3.3	CONCLUSIONES DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES	92
6	HOLOGRAFÍA Y LEED DIFUSO	93
6.1	PRINCIPIOS DE "HOLOGRAFÍA CRISTALOGRAFICA"	94
6.1.1	HOLOGRAMA ÓPTICO	95
6.1.2	RECONSTRUCCIÓN DE UN HOLOGRAMA EN LA APROXIMACIÓN DE FRAUNHOFER	98
6.1.3	INTERPRETACIÓN DEL FONDO DIFUSO ELÁSTICO COMO HOLOGRAMA	101
6.2	MEDIDA DE LA INTENSIDAD DIFUSA A ALTAS ENERGÍAS	105
6.2.1	INFLUENCIA DE LOS PROCESOS INELÁSTICOS SOBRE EL FONDO DIFUSO A ALTAS ENERGÍAS	107
6.2.2	INFLUENCIA DE LOS REFLEJOS DEL SUBSTRATO SOBRE EL FONDO DIFUSO A ALTAS ENERGÍAS	109
6.3	TRATAMIENTO Y RECONSTRUCCIÓN DE "HOLOGRAMAS DLEED" EXPERIMENTALES	119
6.3.1	DETECCIÓN Y TRATAMIENTO DE LOS DIAGRAMAS DLEED	119
6.3.2	OBTENCIÓN DE LA IMAGEN HOLOGRÁFICA	122

7 HOLOGRAFÍA Y LEED CONVENCIONAL	127
7.1 FONDO DIFUSO ELÁSTICO Y DIAGRAMA LEED DE UNA SUPER-ESTRUCTURA	127
7.2 MEDIDA DE LA $p(2 \times 2)$ A ALTAS ENERGÍAS Y CORRECCIÓN DEL FONDO	131
7.3 TRATAMIENTO Y RECONSTRUCCIÓN DE "HOLOGRAMAS LEED" EXPERIMENTALES	139
7.3.1 TRATAMIENTO DE LA $p(2 \times 2)$ -O/Ni(100): OBTENCIÓN DE LOS HOLOGRAMAS	139
7.3.2 RECONSTRUCCIÓN DE LOS "HOLOGRAMAS LEED"	143
8 CONCLUSIONES	152
BIBLIOGRAFÍA	156
AGRADECIMIENTOS	165

1 INTRODUCCIÓN

Desde los inicios de la Física de Superficies el conocimiento de la estructura cristalográfica ha sido uno de los ingredientes fundamentales en la comprensión de las propiedades y del comportamiento de las superficies. Por este motivo los estudios cristalográficos juegan un papel relevante en este campo de la Física y en la actualidad se conocen entre 300 y 400 estructuras superficiales. En la mayoría de los casos la técnica utilizada en la caracterización ha sido la difracción de electrones de baja energía (LEED). Esta técnica es la más antigua que existe en el análisis estructural de superficies ordenadas y, aunque en los últimos 15 años se han desarrollado numerosos y potentes métodos con sensibilidad superficial, la técnica de LEED sigue desempeñando una función insustituible. Hecho muy posiblemente debido, por una parte, a que la realización de experimentos de LEED es relativamente sencilla y económica y, por otra, a la alta sensibilidad superficial de la técnica. Esta radica en la limitada penetración en el sólido de los electrones de baja energía, consecuencia de los procesos de scattering múltiple e inelástico que sufren los electrones al interactuar con la materia.

Los experimentos de LEED, como se verá a lo largo del presente trabajo, proporcionan información de diferentes tipos acerca de la superficie. En la figura 1.1 se ofrece una representación esquemática de las posibilidades de la técnica. La información básica se encuentra recogida en la geometría del diagrama de difracción, cuya celda unidad está recíprocamente relacionada con la celda unidad de la superficie, de modo que la forma geométrica y el tamaño de esta última pueden ser determinados en la mayor parte de los casos con facilidad. Asimismo la mera obtención de un diagrama de difracción nítido, con reflejos agudos, manifiesta la existencia de orden a largo alcance en la superficie. Y el análisis de los perfiles de intensidad de los reflejos, para los que es posible una descripción cinemática, indica el tipo y el grado de orden, de ellos se puede deducir, por ejemplo, la presencia de defectos puntuales, facetas o dominios de antifase.

Aunque el conocimiento de la geometría de la celda unidad y del grado de orden son de gran utilidad, no aportan excesiva información sobre las posiciones concretas de los átomos en la superficie. Su precisa caracterización requiere la medida de las intensidades de los reflejos, bien en función de la energía o en función del ángulo de incidencia. Estas intensidades han de ser posteriormente comparadas con las obtenidas teóricamente de acuerdo con diferentes

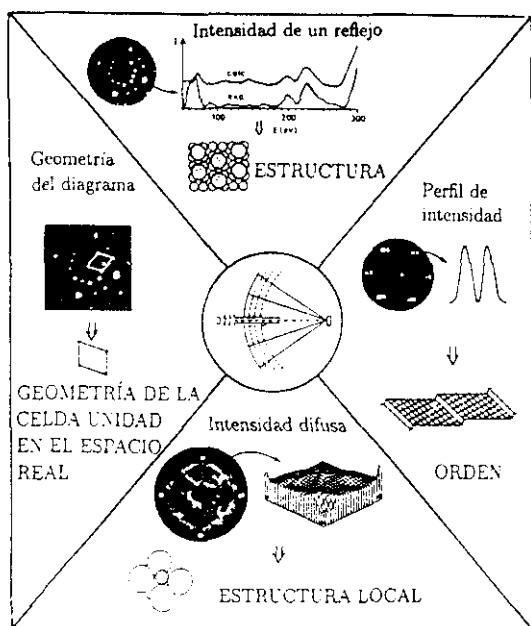


Figura 1.1: Posibilidades de la técnica LEED [5].

modelos propuestos para la estructura atómica de la superficie. La concordancia entre las intensidades experimentales y teóricas conduce finalmente a la determinación de la estructura correcta. Sin embargo este procedimiento "prueba-error" exige largo tiempo de computación, pues la variación de las intensidades con la energía sólo puede ser reproducida con exactitud si se considera una teoría dinámica que recoja la dispersión múltiple sufrida por los electrones. Además el tiempo de cálculo aumenta con el número de modelos estructurales propuestos. Este análisis convencional de los espectros de intensidad permite obtener la disposición de los átomos de una superficie cristalina y la de los átomos que, tras ser adsorbidos sobre ella, den lugar a sistemas con orden a largo alcance.

No obstante, en muchas ocasiones interesa adquirir conocimientos sobre sistemas de adsorción carentes de dicho orden. En esta línea se ha desarrollado recientemente un nuevo método de análisis denominado LEED difuso (DLEED), que posibilita la interpretación del

fondo difuso elástico que aparece entre los puntos de difracción de Bragg. La intensidad difusa elástica se origina como consecuencia de la distribución desordenada de átomos adsorbidos o defectos puntuales. Su correcta interpretación proporciona información sobre la estructura *local* entorno del átomo o molécula adsorbidos. No obstante, la técnica DLEED está basada en un procedimiento "prueba-error" análogo al de LEED convencional que precisa de cálculos completamente dinámicos, por lo que la determinación de una estructura local requiere nuevamente largo tiempo de computación.

Aunque estas técnicas *indirectas* han ofrecido resultados muy satisfactorios en la caracterización de estructuras superficiales, la búsqueda de métodos directos de análisis no ha cesado. Prueba de ello es la evolución que ha experimentado la microscopía tunel en los últimos años. Enorme interés ha suscitado asimismo la posibilidad de interpretar diferentes tipos de diagramas de difracción de una superficie como hologramas de la misma. Esta idea propuesta por Szöke [1] y demostrada teóricamente por Barton para el caso particular de diagramas de difracción de fotoelectrones [2] ha sido posteriormente extendida por de Andrés y Saldin a los diagramas de LEED difuso [3]. Si esta hipótesis se comprobara experimentalmente bastaría en principio efectuar una transformada de Fourier modificada en fase del diagrama DLEED para obtener *directamente* una imagen real de la superficie.

El objetivo primordial de este trabajo ha sido estudiar la viabilidad experimental de la nueva hipótesis a lo que se han consagrado los capítulos 6 y 7. Con tal propósito se ha elegido el sistema de adsorción O/Ni(100), pues el amplio conocimiento que del mismo se dispone facilitará comprobar en él si se verifica la "interpretación holográfica". Además por ser la técnica de LEED el punto de partida de todos los análisis, se exponen en el capítulo 4 sus bases y la caracterización estructural de la fase $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -O/Ni(111). La investigación realizada en el presente trabajo de la mencionada superestructura dará respuesta a una serie de incógnitas que sobre ella permanecían sin resolver y nos permitirá adentrarnos en el procedimiento "prueba-error" del LEED convencional. Asimismo debido a la íntima relación de la idea demostrada teóricamente por de Andrés y Saldin con los fundamentos de LEED difuso, se incluyen los principios de este método en el capítulo 5, así como una aplicación experimental del mismo. En ella se investiga la adsorción desordenada de Oxígeno sobre la superficie (111) del Níquel, a muy bajo cubrimiento. Tanto estos nuevos resultados como los adquiridos en el estudio de la superestructura $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ O/Ni(111) contribuirán a completar los conocimientos sobre el sistema de adsorción O/Ni(111) y darán

pie a la descripción de ambas técnicas LEED y DLEED, estableciéndose las bases de su relación con la “holografía cristalográfica”.

Cabe señalar, por otra parte, que la intención final de este trabajo ha sido la introducción del método experimental de las técnicas LEED y DLEED, junto con sus últimos avances en el Instituto de Ciencia de Materiales (Sede A) del C.S.I.C. Por tal motivo se ha concedido importancia especial a la descripción de las condiciones y desarrollo de los experimentos, y en el capítulo 2 se ha presentado con detalle el equipo experimental.

2 SISTEMA EXPERIMENTAL

La determinación por medio de la técnica LEED de estructuras superficiales requiere no solo un minucioso análisis teórico, sino también la realización de medidas de gran exactitud. En el caso de LEED convencional tales medidas consisten, a grandes rasgos, en caracterizar la variación de la intensidad de un grupo, excogido, de puntos de difracción de Bragg ("reflejos") con la energía (para un ángulo fijo de incidencia del haz de electrones), o seguir tal variación respecto del ángulo de incidencia (para una determinada energía). Por otra parte, en los experimentos de LEED difuso, DLEED, interesa conocer la distribución de la intensidad difusa elástica en el espacio recíproco, a varias energías y, en general, a incidencia normal.

En ambos casos es fundamental que el estado de la superficie que se pretende analizar permanezca inalterado durante el proceso de medida, es decir, la adsorción de gas residual o la desorción (en caso de estudiar un sistema inestable bajo el haz de electrones incidente) han de ser mínimas. Esto supone llevar a cabo los experimentos en condiciones de ultra alto vacío (UHV) y en corto periodo de tiempo (del orden de minutos). Este segundo requisito es posible gracias al equipo de toma de datos controlado por ordenador AUTOLEED, al que está dedicado el apartado 2.3. Asimismo he considerado oportuno asignarle un apartado a la óptica de LEED, el 2.2.

2.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL EQUIPO DE VACÍO

Tanto los experimentos de LEED como los de DLEED se han llevado a cabo en una cámara de ultra alto vacío (UHV) de construcción propia. Una representación esquemática se muestra en la figura 2.1. Dicha cámara dispone de una bomba turbomolecular ("TMP", Turbovac 50, Fa. Leybold) que conectada a una bomba rotatoria ("DSP") permite la evacuación rápida de gases y alcanza una presión del orden de 10^{-10} mbar, si el sistema ha sido previamente desgasificado. Además una bomba de sublimación de Titanio junto con las bombas iónicas ("TSP" e "IGP", VIZ 180, Fa. Leybold) hacen posible que el sistema mantenga una presión de trabajo de $5 \cdot 10^{-11}$ mbar; las medidas de presión han sido efectuadas con un manómetro Bayard-Alpert ("BAR", IE 413, Fa. Leybold).

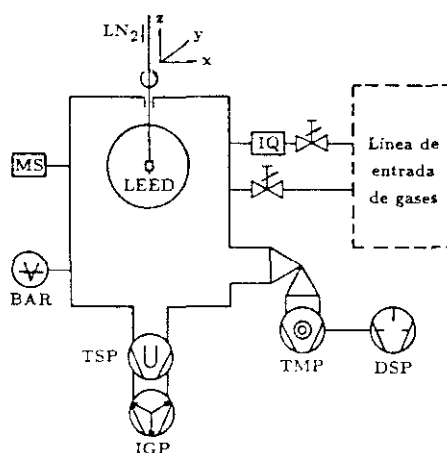


Figura 2.1: Representación esquemática del equipo de ultra alto vacío.
(Las siglas empleadas se encuentran descritas en el texto.)

Entre los elementos que integran el equipo de vacío cabe señalar los siguientes:

- Un espectrómetro de masas ("MS", Q7. Fa. VG Instruments) que facilita el análisis de la atmósfera residual del sistema.
- Dos válvulas de precisión que permiten, respectivamente, la introducción controlada de Neon y Oxígeno en el sistema. El Neon se utiliza en la limpieza de la muestra mediante bombardeo iónico y el Oxígeno es el elemento cuyo comportamiento sobre el Níquel interesa analizar.
- Un cañón de iones, que se usa en los tratamientos de limpieza de la superficie y cuya fuente ("IQ", IQE 10/35, Fa. Leybold) proporciona una d.d.p. de bombardeo de 1 kV.
- El manipulador de alta precisión (XYZ 6, Fa. VSW), centrado en relación a la óptica LEED, permite el desplazamiento del portamuestras en los tres ejes x , y , z (precisión ± 0.1 mm) y la rotación entorno del eje z (precisión $\pm 0.1^\circ$). Esta última se realiza por medio de un pasaje con movimiento de rotación y provisto de un sistema de bombeo diferencial (DPRF 25, Fa. VG Instruments). Por último el ángulo de inclinación del eje z puede ser variado en un rango de $\pm 7^\circ$. Para posibilitar las medidas a bajas

temperaturas y minimizar la adsorción de gas residual, el manipulador dispone de un sistema rápido de enfriamiento por Nitrógeno líquido ("LN₂"); a través del pasaje mencionado es posible hacer llegar el Nitrógeno líquido hasta el portamuestras (sin romper el UHV). De este modo se consigue bajar de 1400 K, temperatura de la muestra tras su limpieza por desorción térmica, a 80 K en unos 3 minutos. El calentamiento de la muestra es indirecto: el portamuestras cuenta con un filamento de Wolframio del que los electrones son emitidos térmicamente y acelerados bajo una d.d.p. de 1.2 kV. ($I \approx 20$ mA), sobre la parte trasera de la muestra. (Esta dispone de un contacto a tierra aislado del resto del manipulador). Bajo estas condiciones la muestra de Niquel tarda unos 2 minutos en alcanzar 1400 K. La temperatura de la muestra es controlada por un termopar Niquel-Cromo, que se encuentra en contacto directo, soldado a la parte delantera de la muestra.

- Una óptica de LEED de cuatro rejillas y visión trasera (SPECTALEED, Fa. Omicron), desarrollada en el Instituto de Física Aplicada de la Universidad Erlangen-Nürnberg. A ella está dedicado el siguiente apartado, por ser elemento central de los experimentos realizados.

2.2 ÓPTICA DE LEED

Una óptica de LEED consta de tres elementos fundamentales: el cañón de electrones, el manipulador (Apdo. 2.1) y el sistema de detección. Una revisión sobre el tema se presenta en [4 - 6]. En este apartado se considera exclusivamente una óptica de cuatro rejillas y pantalla luminiscente (véase la figura 2.2).

El cañón de electrones genera un haz monoenergético que, dependiendo de la focalización, alcanza entre 1 nA y 10 μ A, siendo su diámetro menor de 1 mm. La focalización es regulable por medio de dos lentes, que resultan de la combinación de 3 d.d.p., en las que son modificables la ganancia y el offset. La d.d.p. del ánodo del cañón está directamente correlacionada con la energía primaria del haz, pero se puede variar independientemente y contribuir con ello a focalizar el haz. Asimismo el potencial del cilindro Wehnelt permite controlar la emisión una vez que se tiene ajustado el enfoque. Con el fin de favorecer la emisión, en el cañón se encuentra ubicado un cristal de Hexaboruro de Lantano, LaB₆, que por su baja función

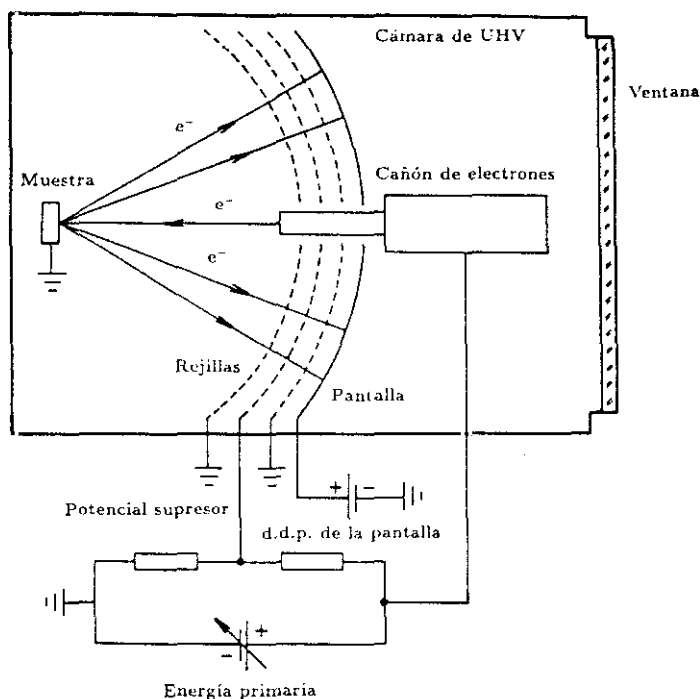


Figura 2.2: Representación esquemática de la óptica de LEED.

de trabajo, $\Delta\phi_w$, proporciona un alto flujo de electrones generados térmicamente. La intensidad de corriente proporcionada por el cañón, I_0 , es una magnitud de gran importancia, que facilita la posterior normalización de los espectros. Para evaluar tal magnitud la fuente del cañón de electrones y la de la óptica de LEED se encuentran aisladas, galvánicamente, de tierra, y su contacto con la misma se establece a través de una resistencia de $1\text{ k}\Omega$. De manera que la intensidad generada por la fuente del cañón de electrones puede ser detectada en forma de la d.d.p. ($\approx\text{ mV}$) que cae en dicha resistencia [7]. Durante los experimentos el cañón está situado en la normal de la superficie, (a 1 cm , aproximadamente, de la misma), de modo que los electrones inciden perpendicularmente sobre ella, es decir, los experimentos se efectúan en condiciones de incidencia normal.

Los electrones dispersados por la muestra, tras atravesar un sistema de rejillas, inciden sobre la pantalla luminiscente activándola, y es posible observar sobre la misma un diagrama LEED. La rejilla más próxima al manipulador está conectada a tierra, de modo que la región entre ambos se encuentra libre de campos y los electrones no alteran sus recorridos en ella. La segunda rejilla, rejilla supresora, está a un potencial algo inferior (en general un 10%) a la energía de incidencia del haz de electrones, energía primaria. De esta manera se impide que los electrones dispersados inelásticamente por la muestra alcancen la pantalla. Esta última se encuentra a un potencial positivo del orden de kilovoltios (4 kV - 6 kV); con ello se consigue que los electrones incidan a gran energía sobre la misma, activando su luminiscencia. La tercera rejilla, situada entre la pantalla y la rejilla supresora, está nuevamente conectada a tierra y evita la influencia que el alto potencial de la pantalla pudiera tener sobre el potencial supresor. Un "campo supresor" homogéneo se puede obtener, en una óptica de cuatro rejillas, conectando las dos rejillas intermedias al potencial supresor. En este sistema óptico, la energía primaria, el potencial supresor y el de la pantalla, así como la ganancia y el offset de las lentes del cañón de electrones, son magnitudes regulables desde el exterior.

Bajo ciertas condiciones, entre otras la no excesiva intensidad de corriente de electrones, la luminiscencia del material con que está recubierta la pantalla es proporcional al flujo de electrones incidente [8 - 10]. No obstante, en un análisis de la luminiscencia de la pantalla hay que tener en cuenta que dada la simetría esférica de la misma, aquella varía según la ley de Lambert con $\cos \theta$, siendo $\theta = 0^\circ$ para el centro de la pantalla y, en nuestro caso, $\theta = 50^\circ$ es el ángulo máximo para el borde de la misma. Si además se observa la pantalla detrás de las rejillas, caso de una óptica de visión frontal, hay que considerar la dependencia angular de la transmisión a través de las mismas:

$$A(\theta) = \left(1 - \frac{d}{s \cos \theta}\right)^n \cdot \left(1 - \frac{d}{s}\right)^n \cdot \cos \theta.$$

Se está suponiendo, por otra parte, que las n rejillas de que consta la óptica de LEED, están formadas por redes de cuadrados de lado s , cuyos hilos tienen un diámetro d . El factor $\cos \theta$ al final de la fórmula recoge la ley de Lambert [7, 11].

Hasta hace poco la mayor parte de las ópticas de LEED eran de visión frontal, con lo que el diagrama LEED no solo aparecía afectado por la transmisión a través de las rejillas sino que estaba, además, parcialmente oculto tras el manipulador. Ambos problemas desaparecen en una óptica LEED "de visión trasera", que permite observar el diagrama en el dorso, en la

superficie convexa, de la pantalla por ser ésta de vidrio, SiO_2 . (Para evitar que la pantalla se cargue, el vidrio se cubre con SnO_2 , [12].) Por último el cañón de electrones ha sido ideado de modo que su diámetro sea lo menor posible, (en la actualidad es de 13 mm), permaneciendo libre la práctica totalidad de la pantalla.

Este tipo de ópticas es de fabricación comercial desde hace unos años y parece que en un futuro constituirá el equipo standard de LEED. Su gran ventaja es que pueden ofrecer instantáneamente un diagrama LEED completo, visible en cualquier momento. No obstante, es necesario disponer de un equipo de medida adicional, que permita la cuantificación de la distribución local de intensidad en la pantalla, así como de la variación de dicha intensidad con parámetros como la energía primaria o el ángulo de incidencia. Esto será tema del próximo apartado.

2.3 EQUIPO “AUTOLEED”

A parte de la óptica de LEED es necesario otro sistema de detección que permita cuantificar la intensidad emitida por la pantalla. Tal sistema ha de verificar una serie de requisitos, que dependen del tipo de experimento que se desee realizar. Si, como en el capítulo 4, se pretende estudiar una superficie ordenada habrá que realizar medidas de la variación de la intensidad integrada de cada “reflejo” bien respecto de la energía, curvas $I(E)$; o bien respecto del ángulo de incidencia, curvas $I(\theta, \varphi)$. Dado que la energía es más fácilmente controlable que el ángulo de incidencia, en la actualidad, es más frecuente la toma de datos $I(E)$ bien para incidencia normal o para un conjunto restringido de ángulos de incidencia. Estas curvas reciben también el nombre de espectros $I(V)$, donde V es la d.d.p. a que están sometidos los electrones incidentes. Una característica intrínseca de este tipo de experimentos de LEED es que, independientemente del parámetro variado, la posición de los reflejos se modifica a lo largo del proceso de medida. (Existen ópticas como la de MEMLEED, “mirror electron microscope by LEED” [13 - 16], que evitan este problema, aunque de momento pocos espectros $I(E)$ han sido tomados con esta técnica, desarrollada más como microscopio LEED.) El hecho de que los reflejos modifiquen su posición al variar E , θ ó φ hace imprescindible bien un detector móvil, o un detector fijo multicanal que siga el movimiento del reflejo canal por canal.

Por otra parte, en el caso de los experimentos de medida del fondo difuso, DLEED, como

se verá en el capítulo 5, es fundamental que el detector permita efectuar medidas de alta sensibilidad y a su vez recoja la pantalla completa con suficiente resolución angular. Pues, en este tipo de análisis interesa conocer la distribución en el espacio recíproco de la intensidad difusa, a diferentes energías y, en general, a incidencia normal. Alta sensibilidad es necesaria por ser tal intensidad varios órdenes de magnitud inferior a la intensidad de los reflejos Bragg. Además de los anteriores requisitos no hay que perder de vista otros aspectos, como la influencia en las medidas de la adsorción de gas residual en la superficie. Para minimizar este problema la detección ha de ser suficientemente rápida. Esto es especialmente importante cuando el adsorbato en estudio es inestable bajo el haz de electrones incidente, como ocurre con los hidrocarburos; en tal caso conviene reducir asimismo la dosis de radiación, lo que a su vez conlleva aumentar la sensibilidad del detector. En resumen, el sistema de detección ha de ser rápido y sensible, sin embargo cabe señalar que un detector rápido es casi más deseable pues en la práctica posibilita la toma de numerosas medidas de control, como las que son necesarias para comprobar la incidencia normal.

Por último el diseño del detector ha de facilitar la medida del "background", del ruido de fondo, ocasionado por los defectos de la superficie y por dispersión de origen térmico; de modo que sea posible substraer dicho fondo de la intensidad integrada del reflejo considerado.

De acuerdo con esta serie de exigencias, ha sido desarrollado, entre los años 1976 y 1990, por P. Heilmann, E. Lang, G. Hanke y D. von Gemünden [4, 5, 10, 17 - 19], en el Instituto de Física Aplicada de la Universidad de Erlangen-Nürnberg, bajo la dirección de los profesores K. Müller y K. Heinz, un sistema de detección denominado AUTOLEED cuyas características se describen en los siguientes apartados.

2.3.1 CONSTITUYENTES DEL "AUTOLEED"

En la figura 2.3 se muestra un esquema de los elementos que integran el equipo AUTOLEED. En la parte superior se halla representada la óptica de LEED. Una cámara de video, situada en el exterior de la campana de vacío, recoge la imagen de LEED a través de una ventana de cuarzo. La imagen, señal analógica recogida por la cámara, es enviada a la "unidad de proceso del AUTOLEED". Esta unidad es la encargada de digitalizar tal señal y procesarla, o almanecerla si el procesado en tiempo real no es posible, dado el enorme número

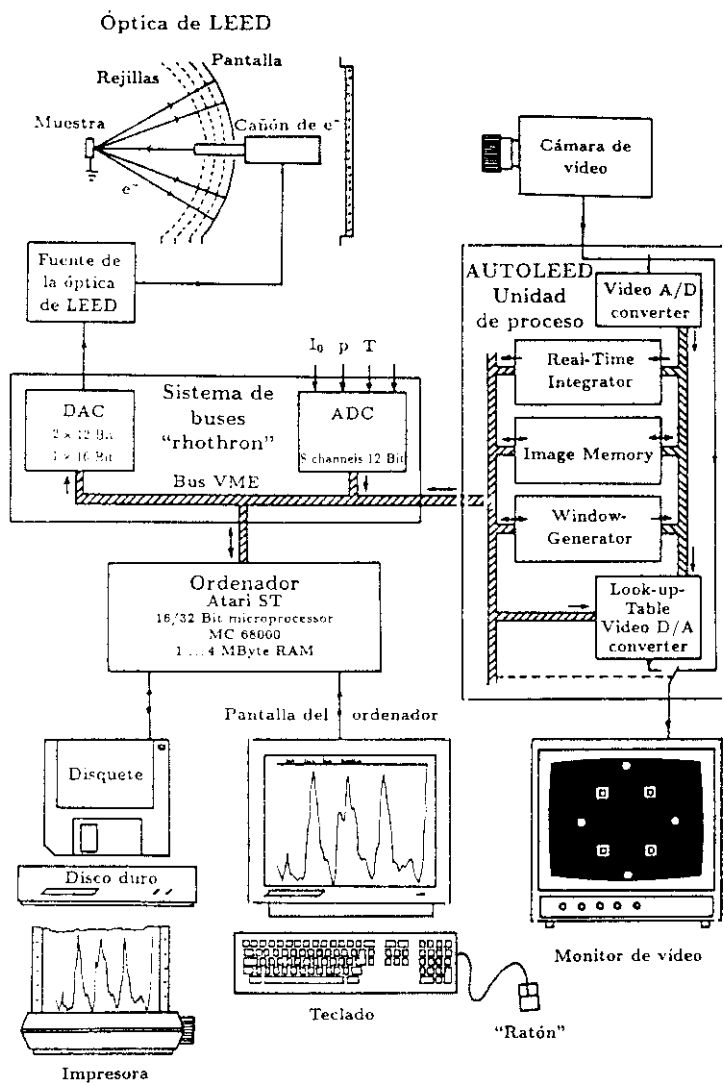


Figura 2.3: Esquema de los elementos del equipo AUTOLEED [19].

de datos generado (7.37 MByte/sec). Los datos bien una vez reducidos o tras su previo almacenamiento son enviados a un microcomputador de 16 Bit por medio de un bus VME, y entre el microcomputador y la unidad de proceso son leídos y tratados. El microcomputador dispone asimismo de tres convertidores digital-analógicos con los que es posible controlar distintos parámetros externos (por ejemplo, la energía del haz de electrones, la temperatura de la muestra, ...) y ocho canales con sus respectivos convertidores analógico-digitales que permiten simultáneamente a la realización de las medidas LEED la lectura de diferentes magnitudes, como la intensidad del haz de electrones, I_0 , la presión o la temperatura de la muestra.

El operador puede vigilar el experimento en un monitor de vídeo. En la toma de espectros $I(E)$ aparecen en él, superpuestas a la imagen de la pantalla de LEED, como máximo ocho ventanas de medida, de las cuales se puede elegir el tamaño y la posición. El movimiento de las ventanas está correlacionado con la variación de la energía del haz de electrones incidente, de manera que éstas permanecen sobre los reflejos recopilando la intensidad de los mismos según aumenta la energía, aunque aquellos modifiquen su posición. Por otra parte, los datos así recogidos son representados en tiempo real sobre la pantalla del ordenador, dando lugar a las curvas $I(E)$. En el monitor de vídeo se puede controlar también la medida de imágenes completas de la pantalla de LEED, necesarias en los experimentos de LEED difuso, DLEED.

La selección del tipo de experimento, LEED ó DLEED, así como de las condiciones: energía incidente, número de medidas, promedio de las mismas, ..., se realiza desde el teclado o con "el ratón" gracias a un programa escrito al efecto, denominado asimismo AUTOLEED.

El almacenamiento de los datos tiene lugar bien en el "disco duro", en un disquete o incluso en una cinta de vídeo. Como el formato de disquete es compatible MS-DOS los datos pueden ser transferidos a un IBM, y por medio de una conexión RS 232 a cualquier otro ordenador. La representación de los datos sobre papel es posible mediante una impresora laser o un plotter.

Tras esta visión general del equipo AUTOLEED, se exponen a continuación algunos de los detalles técnicos que caracterizan el sistema (véase la figura 2.4). La señal de vídeo procedente de la cámara es enviada a la unidad de proceso del AUTOLEED a través de un cable coaxial. Una vez amplificada, el separador de pulsos ("Synchron-Puls-Separator")

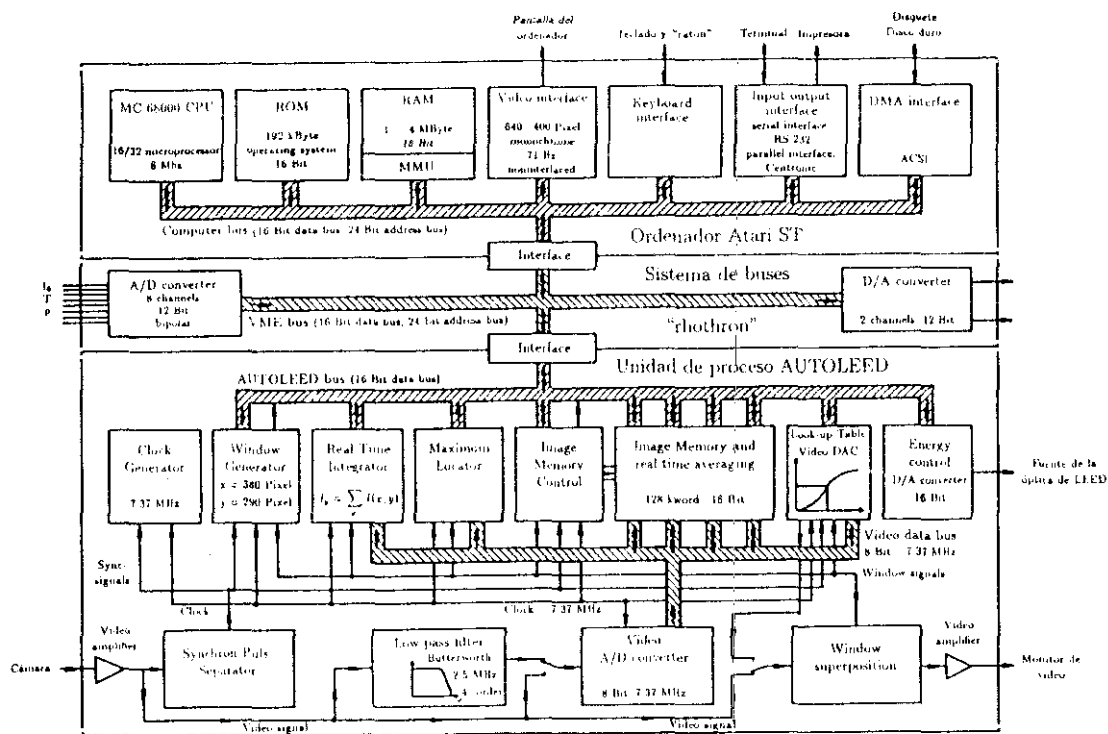


Figura 2.4: Diagrama de bloques del AUTOLEED [19].

selecciona los pulsos de principio y final de imagen y los correspondientes a las líneas, y pone en funcionamiento los componentes necesarios. La d.d.p. analógica de la señal de vídeo es digitalizada por un convertidor analógico-digital (frecuencia de conversión: 7.37 MHz, resolución: 8 bit). La frecuencia de conversión ha sido elegida de modo que la resolución en las direcciones x e y sea equivalente, es decir, la imagen queda dividida en pixels (la resolución en el eje y está dada por el número de líneas). Tal frecuencia, que ha de estar sincronizada con el pulso de cada línea, es suministrada por el "Clock-Generator". El filtro de paso bajo, cuya frecuencia límite es 2.5 MHz (elegida de acuerdo con el teorema de Nyquist, teniendo en cuenta que la frecuencia de conversión es 7.37 MHz) proporciona una notable mejora de la relación señal/ruido. Desde el convertidor analógico-digital de la señal de vídeo, un bus de datos transfiere la señal digitalizada a los distintos componentes.

El generador de "ventanas de medida" ("Window-Generator"), permite crear unas regiones rectangulares o cuadradas de tamaño y posición programables con las que se define la zona de imagen en que se va a medir ("ventana"). Con ayuda del ordenador las coordenadas de las ventanas son transferidas por el bus VME y el bus AUTOLEED al registro de dicho generador. Este recoge los pulsos de principio de imagen y de línea, y numera las líneas y los pixels de manera que la imagen queda repartida en "dentro" y "fuera" de la región de medida, a efectos de procesamiento y almacenamiento. Por medio del componente de superposición de ventanas ("Window-Superposition") aparecen los "marcos" de las mismas sobre la señal analógica de vídeo, con lo que las ventanas de medida pueden ser observadas en el monitor de vídeo y facilitar el control del experimento. Información más detallada sobre el diagrama de bloques se puede encontrar en [20].

En los apartados siguientes se describen algunas de las posibilidades que ofrece el equipo AUTOLEED.

2.3.2 PERFILES VERTICALES DE INTENSIDAD

Con frecuencia es necesaria la medida de perfiles verticales de intensidad de un determinado diagrama LEED. Con este fin, los datos digitalizados de cada línea de imagen, contenida dentro de la "ventana vertical de medida", son sumados por el integrador ("Real-Time Integrator") en tiempo real. Y el generador de ventanas envía al ordenador una señal, al final

de cada línea, que indica el fin de la ventana; de manera que el ordenador almacena entonces el valor integrado de la intensidad de cada línea. Este proceso es repetido para cada una de las líneas contenidas dentro de la ventana, obteniéndose así un perfil vertical, integrado horizontalmente en el ancho de ventana. El ancho de ventana es arbitrario, y puede elegirse incluso de un pixel, aunque es conveniente que sea algo mayor para minimizar la influencia de la estructura de las rejillas. Asimismo para mejorar la relación señal/ruido el perfil puede ser tomado varias veces (1...999). Una imagen del mismo aparece simultáneamente en la pantalla del ordenador, tras haber seleccionado los parámetros gráficos correspondientes.

2.3.3 INTENSIDAD INTEGRADA DE UN REFLEJO

La determinación de la intensidad de cada reflejo es imprescindible en los experimentos de LEED, en la figura 2.5 se muestra esquemáticamente este proceso.

La "ventana de medida" se elige algo mayor que el reflejo. Y por medio del integrador ("Real-Time Integrator") se obtiene un perfil vertical, según se ha descrito en el subapartado anterior. A la intensidad así evaluada es necesario sustraerle el fondo, originado por los electrones dispersados inelásticamente y por la intensidad de fondo de la cámara. Para lo cual, junto con el perfil, son medidas las intensidades de las cuatro líneas superiores y de las cuatro inferiores al "marco" de la ventana. (En la figura 2.5, líneas de puntos del esquema superior.) A partir de tales intensidades el ordenador efectúa una interpolación lineal que representa el comportamiento del fondo y este puede ser sustraído. Una vez que a cada punto de intensidad del perfil le ha sido restado el fondo, estos son sumados dando lugar a la intensidad integrada del reflejo. La cual constituye entonces un punto del espectro $I(x)$ que es almacenado y puede ser representado gráficamente en la pantalla del ordenador. Este proceso tiene lugar en tiempo real, es decir, para cada imagen de la pantalla (20 ms) se determina la intensidad integrada de un reflejo.

Dado que el software permite distinguir entre ocho ventanas diferentes, eligiendo adecuadamente las coordenadas de las mismas, se pueden evaluar casi simultáneamente las intensidades integradas de, como máximo, ocho reflejos, en imágenes sucesivas (cada 20 ms). La relación señal/ruido se mejora tomando varias medidas de un mismo reflejo. Con este procedimiento se puede caracterizar por ejemplo la variación de la intensidad integrada de

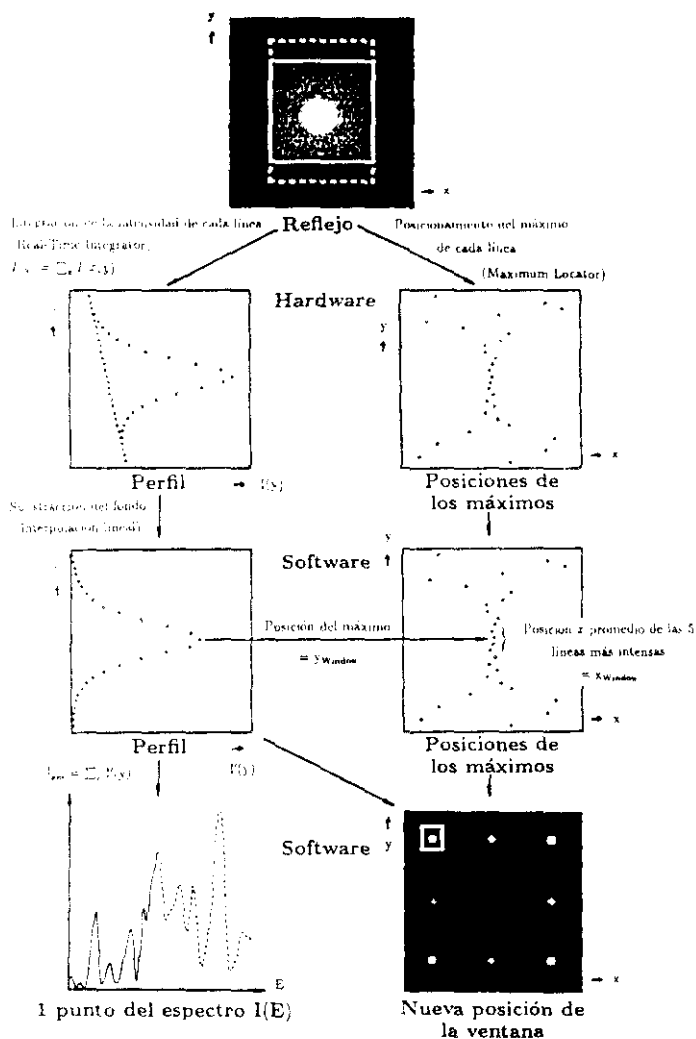


Figura 2.5: Determinación de la intensidad de un reflejo y posicionamiento de la ventana de medida [19].

un reflejo con la temperatura de la muestra o con el cubrimiento [19, 21]. Para aplicaciones específicas, como veremos en el capítulo 6, es posible también evaluar la intensidad integrada sin corregir el fondo. (En tal caso deberá ser desconectado el modo "corrected intensity".)

2.3.4 ESPECTROS $I(E)$

En el análisis de estructuras superficiales es fundamental disponer de la evolución con la energía de la intensidad integrada de varios grupos de reflejos, curvas $I(E)$, (como se verá en el capítulo 4). Pero de acuerdo con lo mencionado al principio de este apartado 2.3, surge el inconveniente de que los reflejos modifican su posición de forma continuada al aumentar la energía, es decir, al variar la longitud de onda de los electrones. El equipo AUTOLEED resuelve este problema de la siguiente manera (véase la figura 2.5).

La intensidad integrada del reflejo se obtiene, para la energía considerada, de acuerdo con lo indicado en el subapartado anterior, por medio del perfil realizado por el integrador, y en la dirección vertical la posición del reflejo, coordenada y , está dada por el máximo del perfil. Para conseguir la posición del reflejo en la dirección horizontal, coordenada x , es necesario el localizador de máximos ("Maximum-Locator"). Este determina la posición e intensidad del máximo, dentro de cada línea contenida en la ventana de medida y envía, para cada línea, ambos resultados al ordenador. Como coordenada x se toma, entonces, el valor medio de las coordenadas x de los cinco puntos de mayor intensidad. Una vez conocidas x e y se centra automáticamente la ventana en tal punto. Tras lo cual es seleccionada la siguiente energía (en general con un paso de 0.5 eV), por medio del convertidor analógico-digital de 16 bit, que está conectado a la fuente de la óptica de LEED, y nuevamente vuelven a evaluarse la posición e intensidad del reflejo. Siempre que el reflejo sea suficientemente intenso esta "persecución" funciona sin problemas, pero si para ciertas energías el reflejo se extingue, como suele ocurrir, la ventana de medida puede llegar a perderlo. Para evitar que esto ocurra el programa AUTOLEED ofrece tres posibilidades:

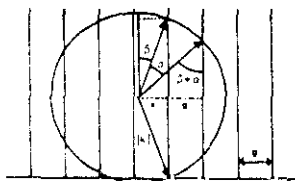
1. "Stop-Mode": Es la posibilidad más sencilla, consiste en parar la ventana cuando la intensidad del reflejo es menor que un valor previamente definido ("Hold-Intensity"). Si al aparecer de nuevo el reflejo, unos pocos intervalos de energía después, este se

Figura 2.6: Posición de un reflejo en función de la energía

Angulo de incidencia del haz de electrones: β

Condición de Bragg: $\vec{k}_0 = \vec{k}' + \vec{g}$; $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow |k| = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

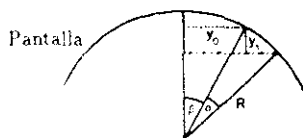
Esfera de Ewald



$$\sin(\alpha + \beta) = \frac{x + g}{|k|}$$

$$x = |k| \cdot \sin \beta$$

$$\sin(\alpha + \beta) = \sin \beta + \frac{g}{|k|}$$



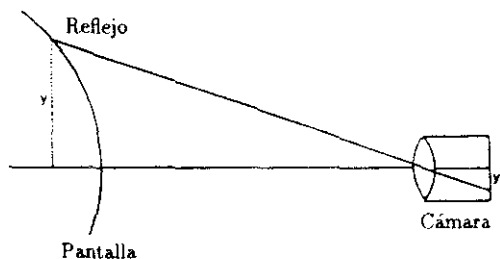
$$\sin \beta = \frac{y_0}{R}$$

$$\sin(\alpha + \beta) = \frac{y_0 + y_1}{R}$$

$$y_1 = R \cdot \sin(\alpha + \beta) - y_0 = R \cdot (\sin(\alpha + \beta) - \sin \beta)$$

$$y_1 = R \cdot \frac{g}{|k|} = R \cdot \frac{gh}{\sqrt{2mE}} \sim \frac{1}{\sqrt{E}}$$

La cámara mide la proyección de un reflejo



$$Pos(X, Y) \sim \frac{1}{\sqrt{E}}$$

encuentra todavía dentro de la ventana de medida, este método funciona muy bien. Si no es así, el operador ha de interrumpir la medida y colocar la ventana en su sitio (desde el teclado). Esto ocasiona serias dificultades al medir los reflejos poco intensos de superestructuras, por lo que un nuevo procedimiento es necesario.

2. "Follow-Mode": Este modo esta basado en el siguiente razonamiento. Como se muestra en la figura 2.6, la distancia entre un punto de difracción cualquiera y el reflejo (00) es proporcional a la raíz de la energía de los electrones incidentes. (Esta relación se puede comprobar experimentalmente [19].) Así pues el "carril" de un determinado reflejo, en función de la energía, queda descrito por:

$$x(E) = m_x \cdot \frac{1}{\sqrt{E}} + t_x,$$

$$y(E) = m_y \cdot \frac{1}{\sqrt{E}} + t_y,$$

donde los factores m_x , m_y , t_x y t_y se obtienen experimentalmente por medio de una regresión lineal, que se evalúa a partir de una serie de posiciones previamente ocupadas por el reflejo en cuestión, según se muestra en la figura 2.7.

El modo "Follow" opera como se indica a continuación: La ventana se coloca manualmente, desde el teclado, sobre el reflejo elegido y se inicia el espectro $I(E)$. La intensidad integrada y la posición son medidas, según se ha descrito al principio de este subapartado, y almacenadas de forma adecuada. En el momento que la intensidad medida para el reflejo sea menor que la intensidad de referencia ("Hold Intensity"), previamente seleccionada, las sucesivas posiciones de la ventana se obtienen a partir de las posiciones previamente ocupadas por la misma, con las fórmulas de regresión. Pero en cuanto la intensidad del reflejo supera el valor de referencia, el centrado de la ventana vuelve a ser entorno a la posición evaluada para el reflejo. Por consiguiente, la posición del reflejo es calculada sólo cuando no es posible su medida. En tal cálculo se tienen en cuenta todas las posiciones medidas con anterioridad. Para un valor adecuado de la intensidad de referencia, este método permite un seguimiento fiable del reflejo, incluso en el caso de reflejos débiles. Además el programa está escrito de modo que, en condiciones normales, el proceso tenga lugar en tiempo real [19].

3. "Repeat-Mode": Una desventaja del modo "Follow" es que la medida del espectro se puede iniciar, exclusivamente, en una región de la energía en que la intensidad del reflejo, para varias energías consecutivas, sea superior al valor de referencia. Esto se

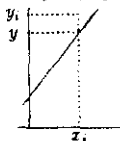
Figura 2.7: Regresión lineal

Se busca la recta que presente el mínimo cuadrado de la distancia respecto de n puntos $P(x_i, y_i), i = 1 \dots n$. Se supone que los valores x_i son fijos y que los y_i ofrecen dispersión. La recta tiene la forma:

$$y = m \cdot x + t.$$

La "distancia" en la dirección y respecto de dicha recta es

$$\Delta y = y_i - y,$$



donde y es el valor de la recta correspondiente a la coordenada x_i . De manera que el cuadrado de la distancia está dado por:

$$\begin{aligned} \Delta y^2 &= (y_i - y)^2 = (y_i - mx_i - t)^2 \\ &= y_i^2 + m^2 x_i^2 + t^2 - 2mx_i y_i - 2ty_i + 2mtx_i. \end{aligned}$$

La suma de todos los cuadrados de la distancia es entonces:

$$\sum \Delta y^2 = \sum y_i^2 + m^2 \sum x_i^2 + nt^2 - 2m \sum x_i y_i - 2t \sum y_i + 2mt \sum x_i.$$

Interesa conocer los valores de m y t para los cuales la suma de los cuadrados de la distancia es mínimo, es decir, aquellos para los que la derivada primera es nula.

$$\frac{\partial \sum \Delta y^2}{\partial m} = 2m \sum x_i^2 - 2 \sum x_i y_i + 2t \sum x_i = 0,$$

$$\frac{\partial \sum \Delta y^2}{\partial t} = 2nt - 2 \sum y_i + 2m \sum x_i = 0.$$

Tras resolver ambas ecuaciones se obtiene para los parámetros m y t :

$$m = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad t = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}.$$

Aplicando estos resultados al caso particular de seguimiento de un reflejo los parámetros m_x , m_y , t_x y t_y se pueden expresar como:

$$\begin{aligned} m_x &= \frac{n \sum \epsilon_i x_i - \sum \epsilon_i \sum x_i}{n \sum \epsilon_i^2 - (\sum \epsilon_i)^2}, & t_x &= \frac{\sum \epsilon_i^2 \sum x_i - \sum \epsilon_i \sum \epsilon_i x_i}{n \sum \epsilon_i^2 - (\sum \epsilon_i)^2}, \\ m_y &= \frac{n \sum \epsilon_i y_i - \sum \epsilon_i \sum y_i}{n \sum \epsilon_i^2 - (\sum \epsilon_i)^2}, & t_y &= \frac{\sum \epsilon_i^2 \sum y_i - \sum \epsilon_i \sum \epsilon_i y_i}{n \sum \epsilon_i^2 - (\sum \epsilon_i)^2}, \end{aligned}$$

$$\text{donde } \epsilon_i = 1/\sqrt{E}.$$

Con lo cual la posición (x_R, y_R) de un reflejo se calcula de acuerdo con las siguientes fórmulas:

$$x_R(E) = m_x \cdot 1/\sqrt{E} + t_x,$$

$$y_R(E) = m_y \cdot 1/\sqrt{E} + t_y.$$

soluciona de la siguiente manera: Una vez conocidos los parámetros de regresión, tras tomar el espectro en una región adecuada de la energía, con el modo "Follow", se puede repetir la medida dejando que esta vez el ordenador calcule todas las posiciones de la ventana a partir de los parámetros de regresión previamente determinados. Es decir, conocidos los parámetros de regresión, tras realizar parte del espectro en modo "Follow", se vuelve a ejecutar la medida completa en el modo "Repeat"; con lo cual se puede iniciar ésta a cualquier energía. Este modo es, asimismo, de gran utilidad cuando se desea efectuar espectros $I(E)$ en sistemas de adsorción desordenada, como se verá en el capítulo 6. En tal caso no se forman los reflejos de la superestructura; pero el modo "Repeat" permite, sin embargo, medir la evolución de la intensidad difusa con la energía, espectros $DI(E)$, en las posiciones donde para adsorción ordenada aparecían los reflejos. Por otra parte, es posible además, definir los "carriles" de dos puntos con simetría de inversión en el espacio recíproco; por ejemplo, en una superficie (100) los puntos (11) y ($\bar{1}\bar{1}$). Para ello se ha implementado el modo "Define".

El diseño del software hace factible la toma de ocho espectros, $I(E)$, consecutivos, correspondientes a ocho reflejos distintos. Dado que la medida, por ventana, dura 20 ms (tiempo de recogida de una imagen de 257 líneas) el conjunto de las ocho ventanas requiere 0.16 s para una determinada energía; por lo que el proceso puede considerarse quasi-simultáneo. El número de medidas por ventana (sobre el que se promedia), el "modo de seguimiento" y la intensidad de referencia se escogen independientemente para cada ventana, así como el tamaño de las mismas. Según se indicó al principio del apartado 2.3.1, es también posible la lectura simultánea de ocho d.d.p. diferentes, esto facilita, por ejemplo, la caracterización de la intensidad del haz de electrones, I_0 , en función de la energía; curva necesaria para la posterior normalización de los espectros, como se verá en el capítulo 4. (El procedimiento empleado para determinar I_0 se explica en el apartado 2.2.) Asimismo pueden ser evaluadas, simultáneamente, otras magnitudes como la temperatura de la muestra o la presión y de este modo observarse su influencia sobre los espectros, es decir, sobre la estructura de la superficie.

2.3.5 IMÁGENES COMPLETAS DE LA PANTALLA

Para llevar a cabo los experimentos de LEED difuso así como los de Holografía, es fundamental disponer de imágenes completas de la pantalla, como se verá en los capítulos 5, 6 y 7. Con esta finalidad, el sistema AUTOLEED ha sido equipado de una memoria de imágenes y su control correspondiente ("Image Memory" e "Image Memory Control").

La memoria de imágenes consta de una RAM (128 KBytes de 16 Bit) que es suficiente para almacenar una imagen de 287 líneas. Pues, con el propósito de realizar las medidas con suficiente rapidez y poderlas ejecutar en tiempo real, se reduce el número de líneas por imagen de 574 a 287, y tal "semiimagen" está formada, entonces, por 383×287 pixel = 109921 pixel. (En adelante se designarán las "semiimágenes" por imágenes.) A pesar de esta limitación se consigue, para nuestra óptica de LEED de 100° de apertura, una resolución de aproximadamente 0.3° grados, que se puede mejorar en un orden de magnitud utilizando un teleobjetivo que recogería sucesivamente distintas secciones de la pantalla. En los experimentos de medida del fondo difuso, la intensidad recogida en las dos primeras zonas de Brillouin, suponiendo que entre ambas quede abarcado el conjunto completo de la pantalla, es decir de la imagen, puede presentar entonces una resolución $\Delta k < 2k_{10}/200 = k_{10}/100$ para una red cuadrada. Esta resolución es más que suficiente, pues en principio basta una red de 4×4 puntos, por zona de Brillouin, para describir la modulación del fondo difuso [22].

Dado que para obtener una relación señal/ruido adecuada, es conveniente la adición de varias imágenes, se encuentra integrado en el Hardware de la memoria un sumador que permite promediar hasta 255 imágenes en tiempo real (≈ 5 sec), recuérdese que la toma de una "semiimagen" requiere 20 ms [19].

La memoria de imagen posee cuatro modos de trabajo:

1. Modo de promedio, "Average-Mode": Una vez que la imagen ha sido digitalizada por el convertidor analógico-digital de video, los datos contenidos en el interior de la ventana (como máximo 383×287 pixel) son almacenados en la memoria y sobre ellos se añaden en tiempo real y de forma paralela los correspondientes a la siguiente imagen. De manera que la relación señal/ruido mejora en un factor \sqrt{n} , donde n varía entre 1 y 255 (es decir en cinco segundos se mejora la imagen en un factor 16).

2. Modo de lectura, "Read-Mode": El ordenador tiene acceso a la lectura de los datos por medio del bus VME y del bus AUTOLEED ($3.5 \mu\text{s}/\text{pixel} \Rightarrow$ una imagen de 256×256 pixel es leída en 0.23 segundos).
3. Modo de escritura, "Write-Mode": El ordenador puede "escribir" en la memoria imágenes que hayan sido modificadas o calculadas previamente; y puede asimismo superponer en la imagen cursores o líneas.
4. Modo de presentación, "Show-Mode": En este modo, la imagen digitalizada es transferida por el bus de datos a la memoria "Look-up-Table" y en esta son modificados (a voluntad desde el teclado) el contraste y la intensidad; tras lo cual el convertidor "digital-analógico" transforma los datos nuevamente en analógicos y es posible su visualización en el monitor de video. El "Look-up-Table" es una memoria programable que adjudica a cada pixel una de las 256 tonalidades del gris entre $0 \equiv$ negro y $255 \equiv$ blanco. Programando adecuadamente la línea de contraste se pueden llegar a apreciar ligeras deferencias de intensidad, que el ojo humano no distinguiría (este hace distinción entre 50 tonos de gris). El "Look-up-Table" ha sido programado de manera que solo modifica el contraste de los datos en pantalla, pero los datos originales permanecen inalterados.

Cualquiera de los "modos" anteriores puede ser ejecutado desde un menú, "Image Processing", del programa AUTOLEED. Este ofrece además las siguientes posibilidades:

- Medida de cualquier sección de la pantalla, y promedio de la misma un número arbitrario de veces. Es posible seleccionar el tamaño de la imagen entre 1×1 pixels y 383×287 pixels.
- Especificación y control de la energía a la cual se toma la imagen.
- Procesado simultáneo de 8 imágenes diferentes.
- Presentación simultánea en pantalla de distintas imágenes.
- Modificación del contraste con el "Look-up-Table".
- Almacenamiento y lectura de imágenes en disquete o "disco duro".

- Representación, por medio de una impresora laser, de cualquier imagen en 64 tonos de gris.
- Amplificación, disminución, rotación y reflexión de imágenes.
- Representación y almacenamiento de cualquier perfil de intensidad, de ancho 1 pixel y longitud variable, situado sobre la imagen. (Para ello dentro del menú "Image Processing", se selecciona la orden "Profile". Esto será de gran utilidad en la medida de perfiles horizontales de intensidad en el capítulo 7.)
- Colocación de cursores sobre la imagen, que permiten identificar la intensidad del punto marcado.
- Definición de una sección rectangular "Working-Area" sobre la imagen (que puede abarcarla por completo), en la cual tienen lugar las operaciones siguientes:
 - adición, sustracción, multiplicación y división por un número o con otra imagen,
 - "suavizado" de la imagen,
 - localización de los pixels de mayor y menor intensidad y especificación de ambas intensidades,
 - determinación de la intensidad integrada, dentro del "Working-Area".
- Control del convertidor analógico-digital.
- Activado de programas con órdenes en lenguaje C que facilitan el procesado de las imágenes ("Batch-Files") y edición de los mismos [19].

3 SUPERFICIES O/Ni(100), O/Ni(111) Y SU PREPARACIÓN

Dado que el objetivo principal de este trabajo es, con base en las técnicas LEED y DLEED, desarrollar una nueva posibilidad en la caracterización de la estructura de superficies por medio de la Holografía con electrones; se ha preferido para tal propósito experimentar con una superficie en la que las superestructuras que forma el adsorbato, en este caso el Oxígeno, son plenamente conocidas: La superficie de Níquel (100) [23 - 27].

Sin embargo, por otra parte, con el fin de adquirir conocimiento previo del método de análisis en LEED convencional y en LEED difuso, se ha elegido la superficie (111) del Níquel. Pues el estudio de la superestructura $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, que forma el Oxígeno sobre la misma, permitirá no solo determinar la posición del Oxígeno en ella y dar así respuesta a una serie de incógnitas que permanecían sin resolver sino que proporcionará la oportunidad de adentrarnos en el método "prueba-error" en que están fundamentados los análisis de LEED, con sus ventajas y limitaciones. Además serán con tal fin de gran utilidad los conocimientos de que ya se dispone para el sistema O/Ni(100). Del mismo modo, los experimentos de adsorción desordenada de Oxígeno sobre Níquel (111) darán idea de cuáles son los principios de la técnica DLEED, y facilitarán así la comprensión de los fundamentos de la Holografía con electrones en el análisis de estructuras superficiales.

3.1 SISTEMA O/Ni(100)

Antes de proceder a la discusión de los sistemas de adsorción O/Ni(100) y O/Ni(111), conviene recordar que el Níquel pertenece a los metales de transición del sistema periódico y en estado cristalino presenta una estructura fcc, cuyo parámetro de red es 3.52 Å. De ello se deducen las siguientes magnitudes: la distancia entre vecinos más próximos es $a = 2.49$ Å, entre planos (100) es $d_0 = 1.76$ Å, y entre planos (111) es $d_1 = 2.03$ Å.

3.1.1 SUPERFICIE LIMPIA Ni(100)

La preparación de la superficie Ni(100) se efectúa por medio de varios ciclos de limpieza *in situ* que constan de un calentamiento a 1400 K seguido de un bombardeo iónico con Neon ($I = 2 \mu\text{A}$, d.d.p. = 1000 V, $P_{\text{Ne}} = 5 \cdot 10^{-4}$ mbar, $t = 10$ min). Este proceso hace desaparecer el azufre. Para eliminar el carbono se realiza el bombardeo con la muestra a 500 K. La limpieza de la muestra se comprueba tomando espectros Auger de la superficie. Con tal fin se hace uso de la óptica LEED como espectrómetro. Por otra parte un diagrama LEED nítido y con poco fondo permite verificar la cristalinidad de la superficie y su baja densidad de defectos.

Un análisis LEED reciente de la superficie limpia (100), [23], prueba que no está reconstruida y muestra una contracción de la distancia d_{12} entre los dos primeros planos, del 1% respecto del valor interplanar dentro del sólido (1.76 Å). No obstante, la distancia d_{23} , entre el segundo y el tercer plano corresponde prácticamente al valor en el interior del sólido. (Dicha contracción, $\Delta d_{12}/d_0 = -1\%$, se encuentra entre los resultados obtenidos para análisis desarrollados con anterioridad, $+1\%$ [28], 0% [29, 30] y -3.2% [31]).

3.1.2 SUPERESTRUCTURAS $p(2 \times 2)$ -, $c(2 \times 2)$ -O/Ni(100)

En condiciones que a continuación se especifican, la adsorción de Oxígeno sobre la superficie Ni(100) da lugar a dos superestructuras conocidas, la primitiva $p(2 \times 2)$ y la centrada $c(2 \times 2)$. Tanto en ambos casos como en el de distribución desordenada, la adsorción de Oxígeno, incluso a bajas temperaturas, tiene lugar en forma disociada. Es decir el Oxígeno molecular se disocia al llegar a la superficie, produciéndose la adsorción de Oxígeno atómico.

1. La $p(2 \times 2)$ (véase la figura 3.1) corresponde a un cubrimiento $\Theta \approx \frac{1}{4}$ de monocapa. Esta superestructura se obtiene por adsorción en frío, $T = 80$ K, de 2.5 Langmuirs de Oxígeno ($P \approx 2 \cdot 10^{-8}$ mbar, $t = 125$ s) y posterior calentamiento de la muestra, 2 ó 3 minutos, a 500 K.

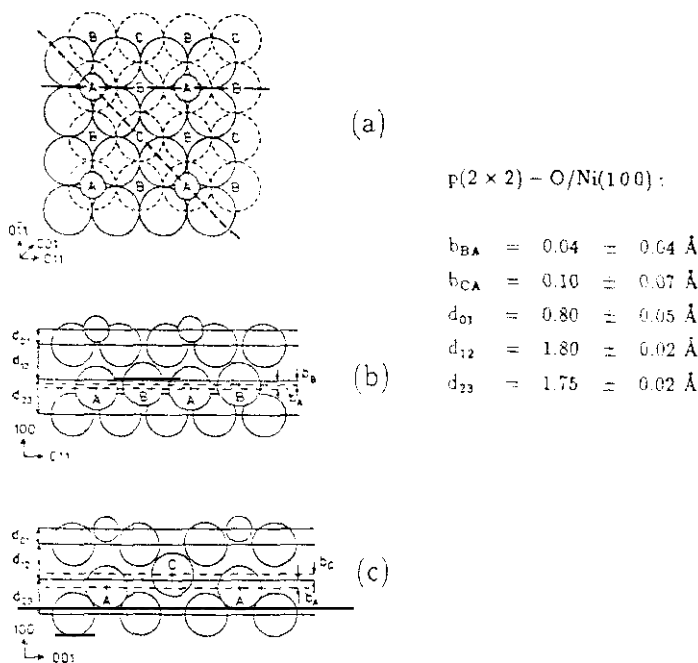


Figura 3.1: Modelo de adsorción para la $p(2 \times 2)$ -O/Ni(100) donde se muestra el “buckling” de la segunda capa del sustrato descrito por b_{BA} y b_{CA} . (a) Vista superior. (b) vista lateral a lo largo de la línea continua en (a). (c) vista lateral a lo largo de la línea de puntos en (a) [25].

2. La $c(2 \times 2)$ (véase la figura 3.2) corresponde a un cubrimiento $\Theta = \frac{1}{2}$ de monocapa. Esta superestructura se consigue análogamente a la anterior, pero para una adsorción de 5 Langmuirs de Oxígeno. En la literatura se pueden encontrar, no obstante, valores de Θ entre 0.3 y 0.5 ($\Theta = 0.3$ [32], $\Theta = 0.38$ [33], $\Theta = 0.46$ [31, 34], $\Theta = 0.38$ [35], $\Theta = 0.42$ [36], $\Theta = 0.5$ [37, 38]).

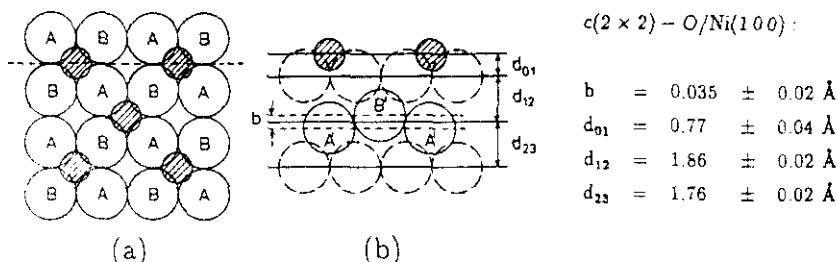


Figura 3.2: Modelo de adsorción para la $c(2 \times 2)$ -O/Ni(100) donde se muestra el "buckling" de la segunda capa del sustrato descrito por b. (a) Vista superior, (b) vista lateral a lo largo de la línea de puntos en (a) [26].

La limpieza de la superficie (100) y su cristalinidad son fundamentales para la obtención de ambas superestructuras. En particular, la presencia de óxido o de impurezas impiden la preparación de la $p(2 \times 2)$. Esta superestructura es especialmente delicada pues su escaso número de átomos de Oxígeno por unidad de superficie y el consecuente aumento en el número de reflejos origina una baja intensidad de los mismos si se la compara con la $c(2 \times 2)$. Es decir una nítida $c(2 \times 2)$ se obtiene con mayor facilidad que la $p(2 \times 2)$.

La adsorción de Oxígeno en frío, con la muestra a 80 K da lugar a una distribución desordenada del mismo sobre la superficie. Esta origina en la pantalla de LEED un "fondo difuso" elástico que aparece superpuesto a los reflejos del sustrato [39]. El cubrimiento elegido para los experimentos de LEED difuso es de $\Theta = \frac{1}{4}$ de monocapa. Cabe señalar además que para cubrimientos superiores a $\Theta = 0.5$ se produce la formación de óxido, pero el presente estudio se limitará a la región de quimisorción.

Tanto en las fases ordenadas como en la desordenada el Oxígeno se encuentra centrado entre cuatro átomos de Níquel, posición "hollow" con simetría de cuarto orden, a una altura del primer plano de Níquel ligeramente diferente para cada uno de los casos: En la $p(2 \times 2)$ el Oxígeno está situado a 0.80 \AA de la primera capa de Níquel, y entre esta y la segunda se observa una expansión del 2.5%, respecto del valor en el interior del sólido; la segunda capa presenta además un "buckling" de 0.10 \AA inducido por el adsorbato [24]. La expansión entre los planos de átomos cuando uno de ellos o ambos presentan "buckling" se refiere a

la que sufren sus respectivos centros de masas, mientras no se especifique lo contrario. En la $c(2 \times 2)$ el Oxígeno se halla a 0.77 Å del primer plano de Níquel y entre dicho plano y el segundo existe una expansión del 6%; este último muestra asimismo un "buckling" de 0.035 Å [23]. Leves modificaciones de estos resultados se presentan en [27]. La longitud del enlace O-Ni es en cada una de las fases de 1.93 Å y 1.92 Å respectivamente. En el caso de la fase desordenada la altura del Oxígeno varía entre 0.80 Å y 0.77 Å según el cubrimiento sea de $\frac{1}{4}$ ó $\frac{1}{2}$ de monocapa [40, 41]. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de que parte de los átomos de adsorbato se encuentren en posición "pseudo bridge" [42], es decir, ligeramente (≈ 0.4 Å) desplazados, en dirección lateral, hacia una posición puente sobre dos átomos de Níquel ($R_p = 0.19$ pseudo, $R_p = 0.24$ hollow).

3.2 SISTEMA O/Ni(111)

3.2.1 SUPERFICIE LIMPIA Ni(111)

La preparación de la superficie Ni(111) se lleva a cabo gracias a varios ciclos de limpieza semejantes a los empleados para la superficie (100), pero en este caso el bombardeo iónico con Neon se efectúa en condiciones ligeramente distintas ($I = 2\mu\text{A}$, d.d.p. = 500 V, $P_{Ne} = 6 \cdot 10^{-4}$ mbar) y es seguido de un calentamiento a 1400 K. La limpieza y cristalinidad de la muestra se comprueban de acuerdo con lo mencionado para la superficie de Ni(100).

El análisis LEED realizado, confirma que la superficie Ni(111) no está reconstruida y además no presenta relajación, de acuerdo con resultados anteriores [28, 43]. Siendo en esta investigación el límite de error de un 1%, con relación al valor de la distancia interplanar en el interior del sólido, como se verá en el capítulo 4.

3.2.2 SUPERESTRUCTURAS $p(2 \times 2)$ -, $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -O/Ni(111)

La adsorción de Oxígeno sobre la superficie Ni(111), al igual que en la superficie Ni(100), tiene lugar en forma disociada y origina dos superestructuras: la recientemente analizada $p(2 \times 2)$ [44] y la $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ que será objeto de estudio en el capítulo 4. Dichas superestructuras (fases) se forman bajo las siguientes condiciones:

1. La $p(2 \times 2)$ corresponde a un cubrimiento $\Theta = \frac{1}{4}$ de monocapa y se consigue para una adsorción de aproximadamente 0.2 Langmuirs; tras la adsorción de Oxígeno en frío, se eleva unos segundos la temperatura de la muestra a 850 K.
2. La $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ corresponde a un cubrimiento de $\Theta = \frac{1}{3}$ de monocapa y se obtiene adsorbiendo del orden de 0.3 Langmuirs de Oxígeno ($P \approx 5 \cdot 10^{-9}$ mbar, $t = 75$ s), pero en este caso la temperatura de la muestra se mantiene a 220 K durante la adsorción.

De la investigación procedida por Grimsby et al. [44] se deduce que en la $p(2 \times 2)$ -O/Ni(111) el Oxígeno se encuentra en posición "hollow" fcc con número de coordinación tres; es decir, está centrado entre tres átomos de Níquel, en el "lugar fcc" que correspondería a la siguiente capa de Níquel, a una altura de 1.09 Å sobre dichos átomos. Estos tres átomos de Níquel se hallan elevados 0.12 Å respecto de los no coordinados con el Oxígeno y presentan además un desplazamiento de rotación de 0.07 Å indicado por las flechas de la figura 3.3. Los átomos de Níquel no enlazados con el Oxígeno yacen en un plano separado 1.95 Å de la segunda capa del Níquel, lo que supone una compresión del 4% en relación con el valor interplanar en el interior del sólido.

En estos resultados se confirma la posición "hollow", propuesta ya por Marcus et al. [45], especificándose además de cuál de ambas se trata. Y es asimismo corroborada la investigación de Narusawa et al. [46] en la que se predice una relajación de 0.15 Å, normal a la superficie, del 75% de los átomos de Níquel de la primera capa. Sin embargo en el trabajo de Grimsby et al. se constata además un desplazamiento lateral de rotación por parte de los átomos de Níquel coordinados con el Oxígeno, no apreciado con anterioridad. Aunque la reconstrucción lateral inducida por un adsorbato se considera poco frecuente en superficies metálicas de empaquetamiento compacto, no es este el primer caso, y ha sido recientemente observada para el sistema $p(2 \times 1)$ -O/Ru(001) [47]. El fenómeno de la reconstrucción que se produce a cubrimientos inferiores a una monocapa se debe, al igual que en las superficies de índices bajos, a la formación de enlaces químicos entre el adsorbato y el sustrato.

A la vista de los nuevos resultados obtenidos para la $p(2 \times 2)$ -O/Ni(111) se acentúan los interrogantes acerca de la $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -O/Ni(111). Hasta ahora la información sobre la estructura cristalográfica de esta fase se limitaba a los análisis efectuados por medio de dispersión de iones de alta energía (HEIS \equiv high energy ion scattering) [43, 46]. Estos

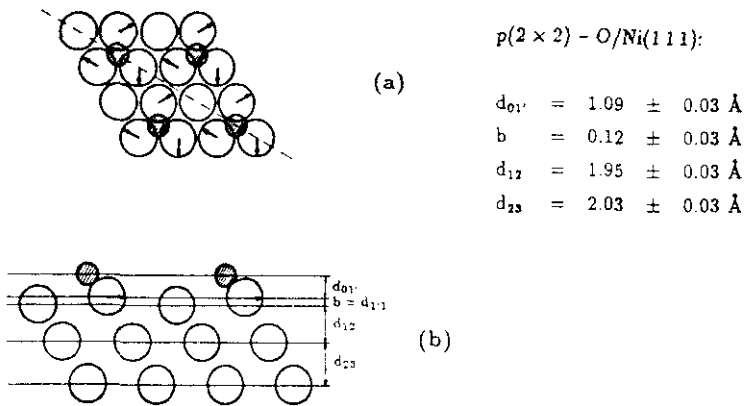


Figura 3.3: Modelo de adsorción para la $p(2 \times 2) - O/Ni(111)$ donde se muestra el “buckling” de la primera capa del sustrato descrito por b .
(a) Vista superior, (b) vista lateral a lo largo de la línea de puntos en (a).

sugieren una expansión de 0.15 \AA , normal a la superficie, en la primera monocapa de átomos de Níquel. Este valor se ajusta en buena aproximación al desplazamiento vertical que sufren los átomos de Níquel en la $p(2 \times 2)$. Por otra parte se propone para el Oxígeno una posición “hollow” de coordinación tres, de acuerdo con la simetría de tercer orden que presenta la celda unidad de la superficie (111) . Esto supondría una compresión notoria en el espaciado de los átomos de Níquel, si tuviera lugar una reconstrucción lateral semejante a la que se observa en la $p(2 \times 2)$. Por tanto es de interés una precisa caracterización de la estructura de la $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - O/Ni(111)$ y con vistas al estudio del diagrama de fases del sistema $O/Ni(111)$ se hace imprescindible: Para cubrimientos entre $\Theta = 0.27$ y $\Theta = 0.32$ se ha visto un desdoblamiento de los reflejos de la superestructura, característico de la presencia de “dominios de antifase” [48]. Esto hace pensar que durante la transición son también ocupadas las posiciones hollow hcp además de las fcc que muestra la $p(2 \times 2)$. Dado que en la $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - O/Ni(111)$, $\Theta = 0.33$, no se observa desdoblamiento de reflejos y portanto sólo una de las dos posiciones puede ser adoptada, se sugirió la posible reconstrucción por parte del sustrato durante la transición $p(2 \times 2) \rightarrow p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Por consiguiente, habiéndose demostrado que la $p(2 \times 2)$ reconstruye, la $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ no deberá presentar reconstrucción...

El objetivo del capítulo 4 será, haciendo uso de la técnica LEED, determinar la estructura cristalográfica de la $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ y averiguar si en esta fase existe reconstrucción inducida por el adsorbato.

4 ESTUDIO POR LEED CONVENCIONAL DE LA $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-O/Ni}(111)$

La intención de este capítulo es, como ya se ha mencionado en el capítulo 3, responder por una parte a los interrogantes que se plantean para el sistema $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-O/Ni}(111)$ del que hasta la fecha no se tenían resultados concluyentes y por otra dar una visión de la metodología LEED en el caso particular de dicha superestructura.

Métodos directos, como los desarrollados en la difracción de rayos x, en LEED están todavía en desarrollo [49 - 51] debido a la complejidad que supone considerar el scattering múltiple que sufren los electrones al penetrar en el sólido. Si bien en las direcciones paralelas a la superficie se verifican las condiciones de Laue:

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{g}_1 = 2\pi n \quad (\vec{a}_1, \vec{a}_2 \equiv \text{vectores de la red real, } n = \text{número entero})$$

$$\vec{a}_2 \cdot \vec{g}_2 = 2\pi n \quad (\vec{g}_1, \vec{g}_2 \equiv \text{vectores de la red recíproca})$$

en la tercera dimensión, perpendicular a la superficie, no se puede predecir directamente para qué valores de la energía aparecerán máximos de difracción (como ocurre en rayos x, una vez fijadas las otras dos condiciones). Elegido un reflejo, $h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 = \vec{g}_{hk}$, del diagrama LEED en general de cualquier cristal, si se analiza la evolución de su intensidad con la energía, curva $I_{h,k}(E \propto k_z^2)$, se pueden observar máximos de difracción para energías muy distintas de las esperadas; este hecho es debido al scattering múltiple. Sólo en casos excepcionales basta un corrimiento de la energía en V_{or} (parte real del potencial interno que "ven" los electrones al entrar en el sólido y que causa un aumento de su energía cinética dentro del material) para conseguir un ajuste de los máximos de la curva $I(E)$ con los máximos de difracción de Bragg esperados; como ocurre con el Xenon [52] y es entonces posible un tratamiento "cinemático". En el tratamiento cinemático se considera que cada electrón es dispersado elásticamente una sola vez por la superficie.

No obstante, dado que el scattering múltiple está presente en la práctica totalidad de los casos es imprescindible un modelo "dinámico". En la teoría dinámica se considera que un electrón puede ser dispersado elásticamente en ocasiones sucesivas por todo tipo de carga que encuentra en su recorrido, núcleos, electrones del core, electrones de valencia y electrones

de conducción. Esto es debido a que para energías entre $10 - 300$ eV, los electrones tienen una sección eficaz de dispersión semejante a la de un átomo. Los procesos de dispersión inelástica debidos a la interacción de los electrones con excitaciones colectivas de la superficie (plasmones, fonones, ...) o a la emisión de electrones secundarios se recogen, en la teoría dinámica, dentro del recorrido libre medio de los electrones, λ_{in} , o en la parte imaginaria del potencial interno, V_{oi} , ambas están directamente relacionadas y dependen de la energía. Los procesos inelásticos se manifiestan en el ancho de los máximos de difracción, pues en las medidas $I(E)$ los electrones deflectados "quasi-elásticamente", dentro de un 10% de la energía de incidencia, no son filtrados. Las interacciones inelásticas, ocasionadas por las excitaciones colectivas, pueden asimismo dar lugar a cambios en la cantidad de movimiento de los electrones, de modo que estos son deflectados contribuyendo al fondo difuso del diagrama LEED.

Tanto el marcado scattering múltiple como el inelástico son los responsables de la alta sensibilidad superficial de los electrones de baja energía, es decir, de la técnica LEED. Y son también la causa de los complejos cálculos teóricos necesarios para resolver una determinada estructura. Una descripción detallada de los mismos se encuentra en [53 - 56].

4.1 MÉTODO STANDARD DE LA TEORÍA DINÁMICA

La caracterización de estructuras por medio de la técnica LEED está basada en un procedimiento "prueba-error". En el cual se calculan teóricamente las curvas $I(E)$ de un grupo de reflejos que originaría la estructura propuesta y se comparan con las curvas $I(E)$ experimentales, hasta que ambos grupos de curvas coinciden. Es decir, la estructura posible se modifica dentro de unos márgenes hasta que las curvas $I(E)$ teóricas coinciden con las experimentales. El método de comparación se detalla en 4.3.

En los modelos dinámicos típicos se procede de acuerdo con la siguiente jerarquía: Por una parte se calcula la dispersión que ocasiona un átomo en el sólido. Y la adición coherente de las amplitudes dispersadas por todos los átomos de una capa, teniendo en cuenta el scattering múltiple dentro de la misma, caracterizan las propiedades de dispersión de dicha capa. La simetría traslacional de tal capa proporciona las direcciones de difracción permitidas, según

las ecuaciones de Laue. Por último la contribución coherente de un grupo de capas, junto con la dispersión múltiple entre ellas da lugar a la amplitud total de dispersión de la superficie.

4.1.1 DISPERSIÓN ORIGINADA POR UN ÁTOMO

El scattering que sufren los electrones al incidir sobre un átomo se describe por medio de los corrimientos de fase ("phase shifts"), δ_l , que presentan las funciones de onda de los electrones dispersados frente a las incidentes. Esto se puede entender cualitativamente estableciendo la siguiente analogía: Supongamos que una onda plana atraviesa un pozo de potencial, en el interior del mismo la longitud de onda es menor, es decir, la fase de la onda que emerge del pozo de potencial ha avanzado más de prisa que la onda que no ha pasado por el pozo. Además, al igual que en un pozo de potencial, en los átomos pueden tener lugar procesos de resonancia, que originarían la interferencia constructiva o destructiva de las ondas dispersadas. Por ello los corrimientos de fase, δ_l , pueden presentar una gran dependencia con la energía e incluyen, asimismo, procesos de scattering múltiple en el interior del propio átomo.

Para obtener los δ_l es necesario resolver la ecuación de Schrödinger para los electrones incidentes, en el interior y en el exterior del átomo. (En caso de átomos de $Z > 50$ es conveniente introducir la ecuación de Dirac, si se va a tratar con intensidades LEED polarizadas en spin.) Con tal fin se supone que los átomos en el sólido verifican el modelo de esferas rígidas, "muffin-tin" (véase la figura 4.1). En este modelo los átomos, esferas, tienen un radio máximo, r_m , tal que se "tocan" pero no solapan unos con otros. En el interior de la esfera, el potencial es el potencial atómico de tipo coulombiano y en el exterior, en la zona intersticial, se considera que el potencial es constante, "constante muffin-tin". [Tal constante es puramente teórica y no se corresponde exactamente con la parte real del potencial interno, V_{or} , pues este describe el potencial que "ven" los electrones incidentes y por tanto incluye el potencial de los átomos y aquella no, además V_{or} depende de la energía de los electrones incidentes no así la constante muffin-tin que es más bien una característica del sólido. Sin embargo, esta constante es frecuentemente empleada como parámetro de ajuste en la optimización de los cálculos y es citada junto con V_{or} indistintamente. Sus valores típicos varían entre 5 y 15 eV. Un cambio en el valor de la misma dentro de la superficie, por efecto de un adsorbato, por ejemplo, origina "potenciales escalón" en los que las ondas de los electrones

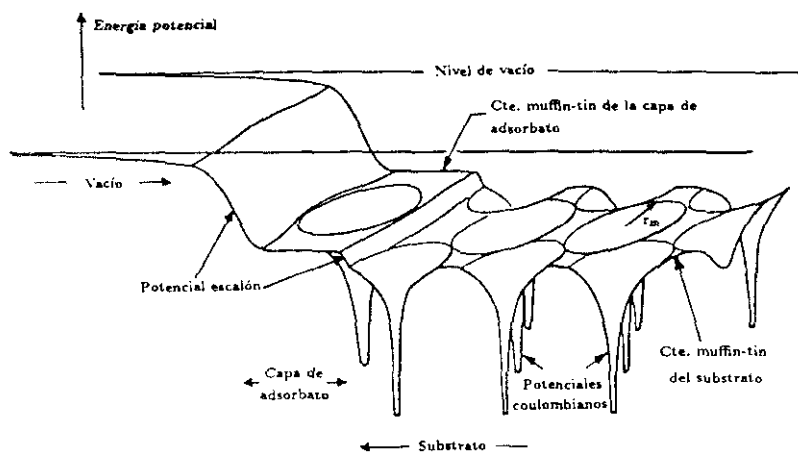


Figura 4.1: Esquema del potencial "muffin-tin" en una superficie [55].

pueden ser reflejadas o refractadas, procesos ambos que han de ser tenidos en cuenta. No obstante, si la energía de los electrones incidentes excede unos 50 eV, tal efecto puede ser despreciado [55]. En el interior del átomo ha de verificarse pues:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \underbrace{\frac{Ze^2}{|\vec{r}|}}_1 + \underbrace{V_{sc}(\vec{r})}_2 + \underbrace{\sum_i \int \frac{e^2 |\psi_i(\vec{r}_i)|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} d^3 r_i}_3 \right] \varphi(\vec{r}) - \underbrace{\sum_i \left(\int \frac{e^2 \psi_i^*(\vec{r}_i) \varphi(\vec{r}_i)}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} d^3 r_i \right)}_4 \psi_i(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}) \quad (4.1)$$

con $\varphi(\vec{r})$ función de onda del electrón incidente, $\psi_i(\vec{r})$ función de onda de los electrones del átomo. E energía del electrón incidente, siendo 1, 2, 3 y 4 las siguientes interacciones:

1. Interacción coulombiana del electrón incidente con el núcleo.
2. Potencial de apantallamiento que "ve" el electrón incidente. (es en general despreciado).
3. Interacción coulombiana con los electrones del átomo.

4. Término de canje, que se deduce del principio de exclusión de Pauli.

A la ecuación anterior se llega tras considerar la ortogonalidad de las funciones $\psi_i(\vec{r})$ y $\varphi(\vec{r})$ [53]. El término más problemático es el de canje, por ser no local, y es tratado con la aproximación local de Slater:

$$V_{ex}(\vec{r}) = -3\alpha \left[\frac{3\rho(\vec{r})}{8\pi} \right]^{\frac{1}{3}}$$

Donde $\rho(\vec{r})$ es la densidad local de carga. El factor α se elige entre $\frac{2}{3}$ y 1, sin que exista a priori un valor óptimo.

Introduciendo la simetría esférica tanto para la onda incidente como para el potencial y expresando $\varphi(\vec{r})$ en sus componentes radial y angular tenemos:

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{lm} a_{lm} \phi_l(r) Y_{lm}(\Omega), \quad Y_{lm}(\Omega) = \text{armónicos esféricos}$$

y entonces (4.1) queda, para la parte radial:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_l} \left(\frac{1}{r^2} \right) \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi_l(r)}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \phi_l(r) + \left(-\frac{Ze^2}{r} + V_{ex}(r) + V_{sc}(r) \right) \phi_l(r) = E \phi_l(r) \quad (4.2)$$

En el interior de la "esfera" el valor de $\phi_l(r)$ se consigue por integración numérica de la ecuación diferencial (4.2). En el exterior los potenciales, incluidos en el tercer término de 4.2, adquieren el valor de la constante muffin-tin y la parte radial de la función de onda global (que incluye los electrones incidentes, ϕ_{0l} , los dispersados, ϕ_{sl} , y los que "no han visto" el potencial y "pasan de largo", ϕ_{dl}) toma la forma:

$$\phi_l = \phi_{0l} + \phi_{dl} + \phi_{sl} = \frac{1}{2} \left[\exp(i2\delta_l) h_l^{(1)}(kr) + h_l^{(2)}(kr) \right] \quad (4.3)$$

Donde $h_l^{(1)}$ y $h_l^{(2)}$ son las funciones de Hankel de orden l y de primera y segunda clase, respectivamente, con $k = [2(E + V_{sc})]^{\frac{1}{2}}$, siendo E la energía de los electrones incidentes y V_{sc} el potencial interno, habiéndose empleado las unidades atómicas $e = 1$, $\hbar = 1$, $m_e = 1$. Y δ_l es el corrimiento de fase que presenta esta onda respecto de aquella para la cual los potenciales del tercer término hubieran sido nulos, es decir una onda que se moviera en ausencia de potencial de scattering y que estaría dada por la función de Bessel:

$$\phi_{0l} + \phi_{dl} = j_l(kr) = \frac{1}{2} \left(h_l^{(1)}(kr) + h_l^{(2)}(kr) \right) \quad (4.4)$$

Obsérvese que la onda dada por (4.3) posee el mismo valor de l que la onda incidente, pues la naturaleza esférica del potencial de scattering ("potencial central") no puede alterar el momento angular de la onda esférica incidente. Obsérvese, además, que la diferencia de (4.3) - (4.4) recoge la parte íntegra de onda estrictamente dispersada:

$$\phi_d \approx \frac{1}{2} [\exp(i2\delta_l) - 1] h_l^{(1)}(kr) \quad (4.5)$$

Para obtener los δ_l basta entonces imponer condiciones de continuidad a la parte radial de la onda en el interior y en el exterior de la "esfera". Es decir, la ecuación de onda y su derivada han de ser continuas en $r = r_m$ (r_m = radio muffin-tin)

$$\frac{\phi_l'(r_m)}{\phi_l(r_m)} = \frac{\exp(i2\delta_l) \cdot h_l^{(1)'}(kr_m) + h_l^{(2)'}(kr_m)}{\exp(i2\delta_l) \cdot h_l^{(1)}(kr_m) + h_l^{(2)}(kr_m)}$$

$$\exp(i2\delta_l) = \frac{L_l h_l^{(2)}(kr_m) - h_l^{(2)'}(kr_m)}{h_l^{(1)'}(kr_m) - L_l h_l^{(1)}(kr_m)}, \quad \text{con } L_l = \frac{R_l'(r_m)}{R_l(r_m)} \quad (4.6)$$

Donde $\phi_l(r_m)$ es la solución de la parte radial de la función de ondas, en el interior de la esfera, obtenida tras la integración de (4.2) entre $r = 0$ y $r = r_m$. (En $r = 0$ se impone además la condición de no singularidad.)

Dado que el potencial descrito en (4.2) se ha elegido real, los δ_l que se obtienen son reales. Pero habría sido posible considerar una parte imaginaria del potencial que recogiera los procesos inelásticos, sin modificar las fórmulas anteriores, obteniéndose entonces δ_l complejos cuya parte imaginaria impondría una atenuación en la onda dispersada. Esta habría sido la aproximación más adecuada, pero en la práctica es preferible incluir los efectos inelásticos en la parte imaginaria del potencial interno, V_{oi} , que se puede ajustar al final de los cálculos, sin necesidad de modificar los δ_l . El número de δ_l necesarios para describir $\phi_l(r)$, se puede estimar a partir de la relación $l_{max} = k \cdot r_m$; tomando $k = 2\pi/\lambda$, $\lambda = 1 \text{ \AA}$ y $2r_m = 2.5 \text{ \AA}$ se obtiene $l_{max} = 8$, así pues serán necesarios del orden de ocho corrimientos de fase.

Los corrimientos de fase, δ_l , involucran la posibilidad de tratar a los átomos como dispersores puntuales entre los que se extiende un potencial constante, olvidando su extensión en el espacio. Por consiguiente, es posible considerar las ondas de los electrones (sean planas o esféricas) como funciones de onda que se desplazan libremente en el sólido y cambian abruptamente en las posiciones de los átomos.

Es de interés, por último, analizar cómo es afectada una onda plana por el potencial descrito en (4.1), para ello basta recordar que una onda plana puede expresarse como una serie de ondas esféricas centradas en el core:

$$\exp(i\vec{k}\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l 4\pi i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\hat{k}) Y_{lm}(\hat{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos\theta) j_l(kr) \quad (4.7)$$

Donde $P_l(\cos\theta)$ son los polinomios de Legendre en función del ángulo de scattering, θ , entre \hat{k} y \hat{r} , vectores unitarios en las direcciones de \vec{k} y \vec{r} , respectivamente. Sustituyendo $j_l(kr)$ por la parte radial de la onda estrictamente dispersada, (4.5), se obtiene, tras operar $\exp(i2\delta_l) - 1 = 2i \sin \delta_l \cdot \exp(i\delta_l)$:

$$\sum_l i^{l+1} (2l+1) \sin \delta_l \exp(i\delta_l) P_l(\cos\theta) h_l^{(1)}(kr)$$

Haciendo $r \rightarrow \infty$, la forma asintótica de la onda es:

$$f(\theta) \frac{\exp(ikr)}{r}, \quad \text{con } f(\theta) = -4\pi \sum_l (2l+1) t_l P_l(\cos\theta) \quad (4.8)$$

$$\text{donde } t_l \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{k} \right) \sin \delta_l \exp(i\delta_l) \quad (4.9)$$

La función $f(\theta)$ se conoce con el nombre de "factor de forma" o factor atómico de dispersión. De ella se deduce que el scattering en la dirección de propagación de la onda, "forward-scattering", prevalece frente al que se produce en la dirección contraria, "backward-scattering", y esta tendencia se acentúa al aumentar la energía. Sólo a bajas energías entre 0 y 30 eV ambos tipos de scattering son semejantes. En la figura 4.2 se muestra la dependencia de $f(\theta)$ con la energía para el Níquel y el Oxígeno según Xu et al. [57]. Cabe señalar que el "forward-scattering" se ve favorecido también al aumentar la temperatura de la muestra. Este fenómeno se incluye en los corrimientos de fase que han de ser, con tal propósito, nuevamente calculados en función de la temperatura. (Para ello se multiplican los factores atómicos de dispersión, $f(\theta)$, por el factor de Debye-Waller, $\exp(-\frac{1}{2}|\Delta\vec{k}|^2 \langle |\Delta\vec{r}|^2 \rangle) = \exp\left\{-\frac{3\hbar^2}{2} \Delta\vec{k}^2 T / (2M_a k_B \Theta_D^2)\right\}$, obtenido según el modelo de Debye para oscilaciones $\langle |\Delta\vec{r}|^2 \rangle$ anisótropas, con k_B constante de Boltzmann, M_a masa de los átomos y Θ_D temperatura de Debye, véase por ejemplo [55] p. 183.) El factor t_l es un "elemento de la matriz-t" que representa cómo es modificada la fase de la onda tras su dispersión por el átomo considerado.

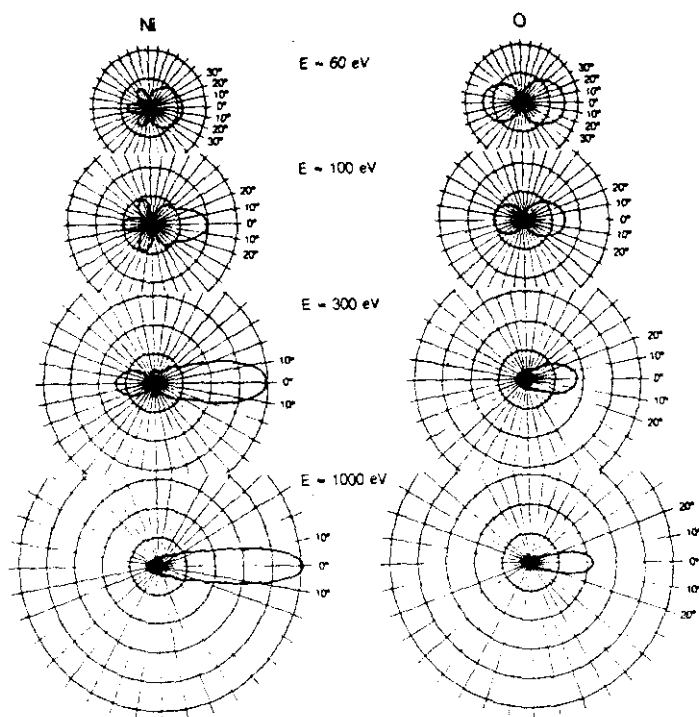


Figura 4.2: Factores atómicos de dispersión $|f(\theta)|$ del Níquel y del Oxígeno a diferentes energías. La dirección “forward” se define para $\theta = 0$ [57].

4.1.2 DISPERSIÓN ORIGINADA POR UNA SUPERFICIE (MÉTODO MI)

En este subapartado se pretende dar una idea básica del problema que plantea la dispersión múltiple y cómo se puede tratar de forma general con el “método de Inversión de Matriz”. MI [53, 58, 59].

El siguiente paso será obtener la amplitud difractada por una capa formada por “átomos puntuales”. Esta capa puede estar constituida por diferentes subcapas, es decir, los átomos

de la misma pueden encontrarse en planos distintos. El cálculo de la difracción ocasionada por una capa se ve enormemente facilitado teniendo en cuenta su simetría traslacional. Esta es la responsable de que los haces difractados aparezcan en direcciones permitidas por la ley de Bragg, dadas por los vectores de la red recíproca, \vec{g}_1 y \vec{g}_2 , paralelos a la superficie y cuya simetría traslacional coincide con la de la superficie. Los vectores de onda paralelos a la misma están dados por $\vec{k}_{g\parallel} = \vec{k}_{0\parallel} + \vec{g}$, donde \vec{k}_0 es el vector de onda incidente y $\vec{g} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2$, mientras que las componentes normales se obtienen a partir de la conservación de la energía

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}_g|^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(|\vec{k}_{0\parallel} + \vec{g}|^2 + k_{g\perp}^2 \right) = E + V_{or} + iV_{ei} \quad (4.10)$$

En el caso de que $k_{g\parallel}^2 > 2mE/\hbar^2$ se producen ondas evanescentes (independientemente de la presencia de V_{ei}) de las cuales solo unas pocas alcanzan la capa siguiente y el resto no son tenidas en cuenta. Así pues una sola onda plana incidente es capaz de generar un número limitado, pero que puede ser alto, de ondas dispersadas. Estas pueden ser expresadas en forma de ondas esféricas, planas u ondas de Bloch, según sea conveniente. Dicho grupo de ondas atraviesa las capas siguientes, generando nuevos procesos de difracción. Si tales capas presentan la misma simetría traslacional, dichos procesos no pueden originar nuevas direcciones de difracción y sus amplitudes se añaden a las de los haces ya existentes. Si todas las direcciones de difracción posibles se expresan en forma vectorial, la difracción ocasionada por una capa se puede describir por medio de una matriz cuyos elementos $M^{\pm\pm}(\vec{k}_g, \vec{k}_g)$ dan la amplitud de los procesos de difracción $\vec{k}_g \rightarrow \vec{k}_g$. En estos elementos se encuentran implícitos los corrimientos de fase, δ_i , originados por los átomos; de manera que la matriz recoge los procesos de scattering múltiple dentro de la capa.

DISPERSIÓN MÚLTIPLE ORIGINADA POR DOS ÁTOMOS

Supongamos para empezar el caso de scattering múltiple ocasionado por dos átomos (1) y (2). Las amplitudes dispersadas por cada uno de ellos se denotan por T^1 y T^2 , respectivamente. Donde T^1 recoge todos los recorridos de la onda que finalizan en el átomo (1) y T^2 aquellos que finalizan en el átomo (2); siendo t^1 y t^2 los factores que contienen los corrimientos de fase de la onda ocasionados por (1) y (2) respectivamente dados por (4.9), "matrices-t" de cada átomo.

$$T^1 = t^1 + t^1 \bar{G}^{12} t^2 + t^1 \bar{G}^{12} t^2 \bar{G}^{21} t^1 + t^1 \bar{G}^{12} t^2 \bar{G}^{21} t^1 \bar{G}^{12} t^2 + \dots \quad (4.11)$$

$$T^2 = t^2 + t^2 \bar{G}^{21} t^1 + t^2 \bar{G}^{21} t^1 \bar{G}^{12} t^2 + t^2 \bar{G}^{21} t^1 \bar{G}^{12} t^2 \bar{G}^{21} t^1 + \dots \quad (4.12)$$

El contenido de cada término ha de leerse de derecha a izquierda así p.ej. $t^1 \bar{G}^{12} t^2 \bar{G}^{21} t^1 \bar{G}^{12} t^2$ significa que la onda es dispersada primero por el átomo (2), alcanza entonces el átomo (1) del cual es nuevamente dispersada retornando a (2) que la vuelve a enviar a (1) donde finaliza su recorrido (y es recogida por el detector). Con \bar{G}^j función de Green que representa la propagación de una onda esférica, dentro de un potencial constante, entre dos átomos dispersores esféricos. Esto conlleva un cambio de las coordenadas ($l'm'$) del electrón al pasar de uno a otro (aunque el momento angular del electrón, l , no cambia por tratarse de dispersión elástica en potenciales coulombianos).

$$\bar{G}_{LL'}^j = -4\pi i \frac{2m}{\hbar^2} k \sum_{L_1} i^{l_1'} a(L, L', L_1) h_{l_1}^{(1)}(k|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) Y_{L_1}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \exp[-i\vec{k}_0(\vec{r}_i - \vec{r}_j)] \quad (4.13)$$

con $L_1 = (l_1 m_1)$ que varía dentro de los límites compatibles con $|l - l'| \leq l_1 \leq |l + l'|$ y $m + m' = m_1$, siendo $L' = (l' m')$ y $L = (l m)$ las coordenadas angulares del electrón en el primero y segundo átomo respectivamente. Los $a(L, L', L_1)$ son los coeficientes de Clebsch-Gordan. $i \equiv \sqrt{-1}$ y $k = |\vec{k}_2|$. Por último el factor $\exp[-i\vec{k}_0(\vec{r}_i - \vec{r}_j)]$ recoge la diferencia de fase que presenta la amplitud de la onda que llega desde el exterior al incidir sobre (1) y (2), en posiciones distintas \vec{r}_1 y \vec{r}_2 . De las expresiones (4.11) y (4.12) se obtiene un sistema de ecuaciones autoconsistente:

$$\begin{aligned} T^1 &= t^1 + t^1 \bar{G}^{12} T^2 \\ T^2 &= t^2 + t^2 \bar{G}^{21} T^1 \\ \Rightarrow \begin{pmatrix} T^1 \\ T^2 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} I & -t^1 \bar{G}^{12} \\ -t^2 \bar{G}^{21} & I \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} t^1 \\ t^2 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.14)$$

Donde I es la matriz unidad. La dimensión de las matrices I , G , t y T está fijada por el número máximo de corrimientos de fase, necesario para describir el scattering atómico. Si $l \leq l_{max}$ y $-l < m < l$ tal dimensión es $(l_{max} + 1)^2$.

DISPERSIÓN MÚLTIPLE POR UNA RED DE BRAVAIS BIDIMENSIONAL

Generalizando al caso de N átomos diferentes en posiciones $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ queda:

$$\begin{aligned} T^1 &= t^1 + t^1 \bar{G}^{12} T^2 + t^1 \bar{G}^{13} T^3 + \dots + t^1 \bar{G}^{1N} T^N \\ T^2 &= t^2 \bar{G}^{21} T^1 + t^2 + t^2 \bar{G}^{23} T^3 + \dots + t^2 \bar{G}^{2N} T^N \\ T^3 &= t^3 \bar{G}^{31} T^1 + t^3 \bar{G}^{32} T^2 + t^3 + \dots + t^3 \bar{G}^{3N} T^N \\ &\vdots \\ T^N &= t^N \bar{G}^{N1} T^1 + t^N \bar{G}^{N2} T^2 + t^N \bar{G}^{N3} T^3 + \dots + t^N \end{aligned} \quad (4.15)$$

que se puede expresar fácilmente en notación matricial.

Aplicando este resultado al caso de un solo plano de átomos idénticos que presenta una red de Bravais (red que contiene un solo átomo por celda unidad) y teniendo en cuenta que $T^1 = T^2 = \dots = T^N \equiv \tau$ se llega a la siguiente expresión para la amplitud dispersada por el átomo i -ésimo de tal plano. Esta representa la "forma de dispersar del plano", por ser en él todos los átomos iguales y estar periódicamente distanciados.

$$\begin{aligned}\tau &= t + t \left[\sum_{n \neq i} \bar{G}_{LL'}^n \right] \tau \equiv t + t G_{LL'}^i \tau \\ \Rightarrow \tau &= (1 - t G_{LL'}^i)^{-1} t = t (1 - G_{LL'}^i t)^{-1}\end{aligned}\quad (4.16)$$

Donde se ha definido una nueva función de Green, $G_{LL'}^i$:

$$G_{LL'}^i \equiv \sum_{n \neq i} G_{LL'}^n = -4\pi i \frac{2m}{\hbar^2} k \cdot \sum_{L_1} \sum_{\vec{P} \neq 0} i^{L_1} a(L, L', L_1) h_{L_1}^{(1)}(k|\vec{P}|) Y_{L_1}(|\vec{P}|) \exp(-\vec{k}_0 \vec{P}) \quad (4.17)$$

\vec{P} da las posiciones relativas de los átomos respecto al átomo i . Obsérvese que debido a la simetría periódica, se ha podido considerar que la difracción de una onda esférica incidente sobre uno cualquiera de los átomos coincide con la que se produciría para otra onda esférica idéntica que incidiese sobre un átomo diferente del plano, incluso tras producirse scattering múltiple.

DISPERSIÓN MÚLTIPLE POR N REDES DE BRAVAIS

Analizaremos ahora la dispersión originada por N planos con la misma red de Bravais y átomos idénticos dentro de cada plano, que pueden ser distintos de un plano a otro. Para ello denominamos T^j a la matriz- t de cada átomo del plano (j), del cual, a su vez, la matriz de dispersión, τ^j , está dada por (4.16). Y T^j recogerá, por una parte, todos los procesos de scattering que ocurren en el interior del plano j (dando lugar a τ^j , es decir, representando el scattering en el propio plano j que no tiene su origen en ningún otro plano) y, por otra, todos aquellos procesos de scattering que terminan en cualquier átomo i del plano j procedentes de un plano distinto del j , y que al alcanzar el plano j pueden continuar en él, pero sin retornar a otro plano:

$$T^j = \tau^j \sum_{(i)} \bar{G}^{j1(i)} T^1 + \tau^j \sum_{(i)} \bar{G}^{j2(i)} T^2 + \dots + \tau^j + \dots + \tau^j \sum_{(i)} \bar{G}^{jN(i)} T^N \quad (4.18)$$

$$\text{con } G^{11} = \sum_{(i)} \bar{G}^{11(i)}, G^{12} = \sum_{(i)} \bar{G}^{12(i)}, \dots, G^{2N} = \sum_{(i)} \bar{G}^{2N(i)} \quad (4.19)$$

y haciendo un desarrollo, para cada uno de los planos se llega a una serie de ecuaciones autoconsistentes análogas a las de (4.15) cuya notación matricial es la siguiente:

$$\begin{pmatrix} T^1 \\ T^2 \\ T^3 \\ \vdots \\ T^N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & -\tau^1 G^{12} & -\tau^1 G^{13} & \dots & -\tau^1 G^{1N} \\ -\tau^2 G^{21} & I & -\tau^2 G^{23} & \dots & -\tau^2 G^{2N} \\ -\tau^3 G^{31} & -\tau^3 G^{32} & I & \dots & -\tau^3 G^{3N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -\tau^N G^{N1} & -\tau^N G^{N2} & -\tau^N G^{N3} & \dots & I \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \tau^1 \\ \tau^2 \\ \tau^3 \\ \vdots \\ \tau^N \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

Donde la función de Green es ahora

$$G_{LL'}^0 = -4\pi i \frac{2m}{\hbar^2} k \sum_{L_1} \sum_p' i^{L_1} a(L, L', L_1) h_{L_1}^{(1)}(k |\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{P}|) \\ \times Y_{L_1}(\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{P}) \exp[-i\vec{k}_0(\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{P})] \quad (4.21)$$

siendo \vec{r}_i y \vec{r}_j posiciones atómicas en los planos i y j respectivamente, y \vec{P} se extiende a cada una de las posiciones dentro de un plano, salvo $\vec{r}_j - \vec{r}_i + \vec{P} = 0$.

Por último la amplitud total de dispersión debida a los N planos se obtiene de la adición de las amplitudes, T^i , dispersadas por cada uno de ellos; sin olvidar la diferencia de fase existente en la amplitud de la onda incidente en planos distintos, así como la correspondiente a la onda dispersada, incluidas en $\exp[i(\vec{k}_0 - \vec{k}') \cdot \vec{r}_i]$:

$$T_{LL'} = \sum_{i=1}^N \exp[i(\vec{k}_0 - \vec{k}') \cdot \vec{r}_i] T^i \quad (4.22)$$

El subíndice LL' pretende recordar que los cálculos están realizados por medio de ondas esféricas, y \vec{r}_i es la posición del plano i .

DISPERSIÓN MÚLTIPLE POR N REDES DE BRAVAIS EN ONDAS PLANAS

Se puede demostrar [59] que si $\tau_{LL'}$ es una matriz que representa la difracción sufrida entre dos ondas esféricas, una incidente y otra dispersada, debida a la presencia de una red de Bravais bidimensional, la matriz $M_{\vec{g}\vec{g}'}^{++}$, dada por la siguiente expresión, describe la amplitud de difracción entre dos ondas planas, \vec{k}_0 y \vec{k}_g , incidente y dispersada.

$$M_{\vec{g}\vec{g}'}^{++} = -\frac{8\pi^2 i}{A k_{g_1}} \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{LL'} Y_L(\vec{k}_g) \tau_{LL'} Y_{L'}^*(\vec{k}_0) \quad (4.23)$$

$\frac{1}{A}$ es la densidad de átomos de la red.

Como ya ha sido mencionado, una capa puede constar de varios planos de átomos, por tal motivo y debido asimismo al múltiple scattering no solo se considerará que \vec{k}_0 , onda incidente, puede ser dispersada por ellos, sino también las distintas $\vec{k}_{\vec{g}}^{\pm}$. Interesará entonces determinar el valor de la amplitud $M_{\vec{g}\vec{g}}^{\pm\pm}$ de las ondas $\vec{k}_{\vec{g}}^{\pm}$ dispersadas a partir de las $\vec{k}_{\vec{g}}^{\pm}$:

$$M_{\vec{g}\vec{g}}^{\pm\pm} = -\frac{16\pi^2 im}{A k_{\vec{g}}^{\pm} \hbar^2} \sum_{LL'} Y_L(\vec{k}_{\vec{g}}^{\pm}) \cdot \sum_{i=1}^N \left\{ \exp \left[i \left(\pm \vec{k}_{\vec{g}}^{\pm} \mp \vec{k}_{\vec{g}}^{\pm} \right) \vec{r}_i \right] T_{LL'}^i \right\} Y_{L'}^*(\vec{k}_{\vec{g}}^{\pm}) + \delta_{\vec{g}\vec{g}} \delta_{\pm\pm} \quad (4.24)$$

La ecuación (4.24) describe el caso general de la difracción ocasionada por una capa de N átomos en posiciones \vec{r}_i dentro de la celda unidad de la superficie. Y se obtiene a partir de (4.23) donde basta sustituir $\tau_{LL'}$ por $T_{LL'}$ dado por (4.22). Las deltas de Kronecker (que son iguales a la unidad cuando $\vec{g} = \vec{g}'$ y los signos coinciden) representan la parte de onda no dispersada que es transmitida sin que su dirección sea alterada. (Obsérvese el orden lógico, de derecha a izquierda, de los índices $M_{\vec{g}\vec{g}}^{\pm\pm}$.) La función de Green dada por (4.21) sufre para este caso una ligera modificación, \vec{k}_0 ha de ser sustituido por $\vec{k}_{\vec{g}}^{\pm}$. Además si bien en (4.23) el origen de coordenadas se encuentra en el centro de un átomo de la red considerada, en (4.24) está situado en el origen de los vectores \vec{r}_i y por tanto puede ser un punto arbitrario.

DISPERSIÓN POR SUPERESTRUCTURAS

Las capas del interior del cristal muestran siempre la misma simetría entre sí, y tan solo unos pocos planos de átomos de la superficie, pueden ofrecer un cambio en la simetría debido a adsorción o reconstrucción en ella. Este da lugar a la formación de superestructuras, es decir la celda unidad de la superficie es distinta y mayor de la esperada para un corte ideal del cristal. En la pantalla de LEED pueden aparecer entonces simultáneamente ambos diagramas, el correspondiente al sustrato y el de la superestructura. Si denominamos $\vec{g}^{(s)}$ y $\vec{g}^{(B)}$ a los vectores de la red recíproca de la superficie y del sustrato, una onda plana incidente $\exp(i\vec{k}_0\vec{r})$ sobre la superficie originará ondas planas reflejadas y transmitidas $\{\vec{k}_{0||} + \vec{g}^{(s)}\}$, donde los corchetes representan todos los valores posibles de $\vec{g}^{(s)}$. La colección de ondas transmitidas $\{\vec{k}_{0||} + \vec{g}^{(s)}\}$ incide a su vez sobre la segunda capa de la superficie y si esta presenta la misma superestructura que la anterior se producirá únicamente una redistribución de las amplitudes dispersadas dentro del mismo grupo de ondas planas $\{\vec{k}_{0||} + \vec{g}^{(s)}\}$. Pero una vez que tal grupo alcanza el sustrato, puede ser difractado dando lugar a las ondas planas $\{\vec{k}_{0||} + \vec{g}^{(s)} + \vec{g}^{(B)}\}$ y las capas de sustrato siguientes ocasionarán meramente una

redistribución de las amplitudes dentro de este último grupo de ondas. En el caso de que la superestructura sea conmensurable (el área de su celda unidad sea un número entero de veces el de la del sustrato) los vectores $\vec{g}^{(B)}$ constituyen un subgrupo del grupo de vectores $\vec{g}^{(s)}$. Con lo que una capa del sustrato puede difractar una onda plana dada por $\vec{k}_{0\parallel} + \vec{g}_i^{(s)}$ solo dentro de un subgrupo particular $\vec{k}_{0\parallel} + \vec{g}_j^{(s)}$, aquel para el cual $\vec{g}_j^{(s)} - \vec{g}_i^{(s)} = \vec{g}^{(B)}$. De esta manera es posible introducir una serie de simplificaciones en el cálculo de la matriz $M_{\vec{g}_i \vec{g}_j}^{\pm\pm}$ [54, 55].

Por último es importante señalar que la ecuación (4.24) da las amplitudes de las ondas planas difractadas por una superficie, siempre y cuando el número N de planos tenidos en cuenta sea suficiente. En ausencia de procesos inelásticos tal número sería infinito, pero el recorrido libre medio de los electrones limita el valor de N a, por lo menos, 5 en el mejor de los casos (superficies limpias fcc ó hcp). Esto supone que la dimensión de (4.20) alcanza como mínimo el valor de $5(l_{\max} + 1)^2 = 125$, con $l_{\max} = 4$. Como la inversión de dicha matriz ha de realizarse para cada energía y para cada estructura posible, en casos complicados es necesario trabajar con modelos aproximados que empleen menor tiempo de cálculo y sean por tanto económicamente accesibles. Mención de algunos de ellos se hace en el siguiente subapartado.

4.1.3 DISPERSIÓN ORIGINADA POR UNA SUPERFICIE, OTROS MÉTODOS

REVERSE-SCATTERING PERTURBATION METHOD (RSP)

Se aplica a capas formadas por diferentes subcapas, en cada una de éstas últimas se calcula la dispersión por el método MI. Al estudiar la propagación de las ondas entre subcapas se considera entonces que a cada una de ellas llegan, exclusivamente, ondas dispersadas hacia delante ("forward") y sólo cuando la última subcapa es alcanzada, el flujo difractado se invierte de modo que a la subcapa superior vuelven a llegar solamente ondas difractadas hacia delante. En esta se produce una nueva reflexión y el procedimiento es repetido. Con ello la retrodispersión ("backward" scattering) se trata de forma perturbativa y el modelo converge siempre que el "forward scattering" sea superior al "backward" [60, 61].

BLOCH-WAVE METHOD Y TRANSFER-MATRIX METHOD

Ambos métodos están íntimamente relacionados, fueron de las primeras soluciones propuestas en LEED. Están basados en cálculos desarrollados con ondas de Bloch, semejantes a los que se realizan en la determinación de bandas [53].

LAYER DOUBLING METHOD (LD)

Supóngase dos capas consecutivas A y B cuyas matrices de dispersión son $M_A^{\pm\pm}$ y $M_B^{\pm\pm}$ respectivamente. La propagación de una onda plana entre ambas puede ser descrita por

$$P_{\vec{g}}^{\pm} = \exp(\vec{k}_{\vec{g}}^{\pm} \cdot \vec{R}_{AB}), \quad \text{con } \vec{R}_{AB} \text{ "vector intercapa"}. \quad (4.25)$$

Según el número de los distintos $\vec{k}_{\vec{g}}^{\pm}$ se puede definir un vector \vec{P}^{\pm} de dimensión n (número de haces dispersado), formado por los propagadores $P_{\vec{g}}^{\pm}$. De tal manera que la dispersión múltiple entre dos capas estaría caracterizada por la siguiente matriz:

$$(1 - M_A^{+-} P^- M_B^{-+} P^+)^{-1} \quad (4.26)$$

A partir de dicha matriz se obtiene la dispersión ocasionada por la "doble capa" (AB). Si se repite el procedimiento acoplando del mismo modo (AB) con el siguiente par acoplado de capas (CD), se obtiene la dispersión que originaría un conjunto de 4 capas. En caso de que las capas sean iguales entre sí (por ejemplo en superficies limpias no reconstruidas) este método proporciona una importante disminución en el tiempo de cálculo, siempre que el número de haces necesario no sea excesivamente alto [62].

RENORMALIZED FORWARD SCATTERING (RFS)

A este método dedicaré más atención por ser el elegido para estudiar el sistema $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-O/Ni}(111)$. A partir de la ecuación (4.24) se pueden definir la "reflexión" y la "transmisión" de una capa, siguiendo la convención tradicional: Se produce transmisión cuando los electrones emergen por el lado de la capa contrario a aquel sobre el que han incidido y se produce reflexión cuando emergen por el mismo lado al de incidencia.

$$r_{\vec{g}\vec{g}'}^{+-} \equiv M_{\vec{g}\vec{g}'}^{+-}, \quad r_{\vec{g}\vec{g}'}^{-+} \equiv M_{\vec{g}\vec{g}'}^{-+}, \quad t_{\vec{g}\vec{g}'}^{++} \equiv M_{\vec{g}\vec{g}'}^{++} \quad \text{y} \quad t_{\vec{g}\vec{g}'}^{--} \equiv M_{\vec{g}\vec{g}'}^{--} \quad (4.27)$$

El método RFS está basado en que la reflexión ocasionada por una capa es más débil que la transmisión (backward scattering < forward scattering). En esta aproximación se considera

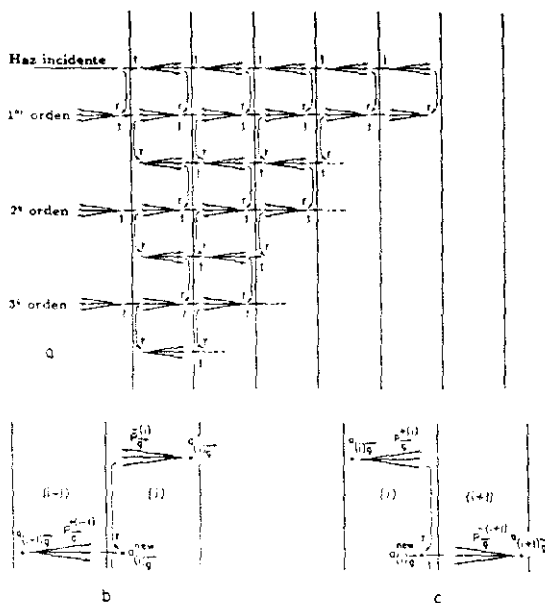


Figura 4.3: Esquema del método RFS [55].

que la onda incidente transmitida por una capa, ha de ser descrita por ondas modificadas por la dispersión hacia delante (através de la capa) junto con ondas transmitidas en distintos ángulos de difracción. Y la reflexión, por ser supuesta débil, es tratada como un desarrollo de la reflectividad total de la superficie en función del número de reflexiones. El orden menor contiene todos aquellos recorridos en los que la onda ha experimentado una sola reflexión y ha sido transmitida un número cualquiera de veces; el siguiente contiene todos aquellos recorridos en los que la onda ha sido reflejada 3 veces y así sucesivamente... (Un número impar de reflexiones es necesario para que la onda “salga” de la superficie.)

La forma más adecuada de reproducir los recorridos de la onda dispersada para los órdenes más bajos consiste en seguir la evolución de las ondas planas generadas por la onda incidente, hasta que los efectos inelásticos las hacen desaparecer, según se muestra en la figura 4.3a. Así pues, comenzando a partir de la última capa alcanzada, las ondas obtenidas por reflexión

de aquellas que están penetrando, son difractadas hacia delante agrupándose, según van pasando de capa a capa, con otras también reflejadas, hasta que alcanzan el plano superior; este grupo constituye el primer orden de perturbación. El siguiente orden de perturbación se obtiene por reflexión de las ondas planas emergentes (anteriores) que son dispersadas hacia delante en el interior del cristal, agrupándose, a su vez, con aquellas que han sido reflejadas por segunda vez hasta que el recorrido libre medio, λ_m , vuelve a imponer un límite y estas ondas sufren una tercera reflexión con lo que son enviadas nuevamente al plano superior de la superficie recogiendo a su paso por las capas otras ondas que han sufrido su tercera reflexión. Este segundo grupo de ondas emergente de la superficie constituye el segundo orden y es añadido al anterior. El procedimiento es repetido para órdenes superiores hasta que se produce la convergencia de las amplitudes reflejadas.

Cada transmisión através de una capa, con la correspondiente "recolección" de reflexiones se realiza de la siguiente manera: Las amplitudes de las ondas planas $a_{(i)\vec{g}}$ en el i -ésimo espaciado entre dos capas se calculan iterativamente haciendo uso de dos expresiones una para la "penetración", figura 4.3b:

$$a_{(i)\vec{g}}^{\text{new}} = \sum_{\vec{g}'} \left(t_{\vec{g}\vec{g}'}^{++} P_{\vec{g}'}^{+(i-1)} a_{(i-1)\vec{g}'} + r_{\vec{g}\vec{g}'}^{+-} P_{\vec{g}'}^{- (i)} a_{(i)\vec{g}'} \right) \quad (4.28)$$

y otra para el "retorno", figura 4.3c:

$$a_{(i)\vec{g}}^{\text{new}} = \sum_{\vec{g}'} \left(t_{\vec{g}\vec{g}'}^{--} P_{\vec{g}'}^{-(i+1)} a_{(i+1)\vec{g}'} + r_{\vec{g}\vec{g}'}^{-+} P_{\vec{g}'}^{+(i)} a_{(i)\vec{g}'} \right) \quad (4.29)$$

donde $P_{\vec{g}}^{\pm(i)}$ son propagadores de ondas planas entre puntos apropiados de las dos capas sucesivas, y $a_{(i)\vec{g}}^{\text{new}}$ va sustituyendo continuamente a $a_{(i)\vec{g}}$. Se han definido las amplitudes justo una vez recién atravesada la capa, esto supone que el plano superior toma el valor inicial $i = 1$ y las amplitudes tienen el valor inicial $a_{(i)\vec{g}} = 0$ para todo i y \vec{g} , salvo $a_{(1)\vec{g}} = 1$.

El método RFS requiere entre 12 y 15 capas y tres o cuatro órdenes de iteración para alcanzar la convergencia, y el tiempo de cálculo es relativamente menor al que necesitan los métodos LD ó MI. Sin embargo esta aproximación no converge si el scattering múltiple entre dos capas sucesivas es alto (ocasionado por reflexiones). Esto ocurre especialmente a bajas energías ($E \approx 10$ eV) debido al gran recorrido libre medio de los electrones o cuando la distancia interplanar es pequeña $d \leq 1.0$ Å, pues en tal caso son necesarias muchas ondas evanescentes para describir el campo de ondas. Bajo dichas condiciones es más conveniente

aplicar bien LD ó MI, pero cabe señalar que tanto la aproximación RFS como la RSP dan lugar a resultados exactos en caso de convergencia. Más información sobre el método RFS se puede encontrar en [53].

COMBINED-SPACE METHOD

Consiste en la utilización "combinada" de ondas esféricas y ondas planas. En principio es necesario por cuestión de convergencia, el uso de ondas esféricas junto con el método MI cuando los planos de átomos están muy cerca unos de otros $d \leq 1 \text{ \AA}$, pues en tal caso hay que tener en cuenta las ondas evanescentes. Pero si en una superficie se ofrecen ambos efectos: los primeros planos están muy próximos entre sí y los demás no, entonces es conveniente tratar los primeros con ondas esféricas y el resto con ondas planas y uno de los métodos aproximados anteriores.

Por último es interesante hacer una recapitulación de los tiempos de cálculo que requiere cada método en función de los parámetros correspondientes:

MÉTODO	TIEMPO
MI	$\approx L^3 N^3 g^2$
RSP	$\approx L^2 N^2 g^2$
Bloch-wave (Transfermatrix)	$\approx (2g)^3 + (2gs)^3$
LD	$\approx g^3 \ln(N)$
RFS	$\approx g^2 N$

con $L = (l_{max} + 1)^2$,

N = número de capas o planos empleado,

g = número de haces,

s = número de planos necesario para acoplar la superficie.

4.1.4 PARÁMETROS NO ESTRUCTURALES: V_{or} y V_{oi}

Aunque en el proceso teórico intervienen sobre todo parámetros estructurales, las magnitudes no estructurales merecen una atención especial. Entre ellas se han mencionado las partes

real e imaginaria del potencial interno, V_{or} y V_{oi} , y los corrimientos de fase, δ_i . De acuerdo con lo expuesto en 4.1.1, el valor de V_{or} se considera independiente de la posición, pero dependiente de la energía de los electrones incidentes. Por ello en el cálculo de las curvas $I(E)$ teóricas el valor de V_{or} es con frecuencia modificado según los rangos de energía hasta conseguirse un mejor ajuste con las curvas $I(E)$ experimentales. Se ha observado, además, que una disminución de V_{or} con la energía del orden de $\Delta V_{or}/\Delta E \approx 10^{-2}$ mejora globalmente el ajuste [63 - 65].

Otro parámetro no estructural muy importante es el "potencial óptico", V_{oi} , parte imaginaria del potencial interno. En esta magnitud se recogen los procesos de tipo inelástico, es decir, aquellas interacciones de los electrones incidentes con fonones, plasmones, ..., que atenúan el haz incidente. Puesto que en el cálculo teórico de las curvas $I(E)$ interesa conocer la proporción en que se atenúa el haz incidente, pero es irrelevante la causa, es suficiente considerar la existencia de la parte imaginaria del potencial interno. De la ecuación de conservación de la energía, dada por (4.10), se tendrán para el vector de onda una parte real y una parte imaginaria:

$$\begin{aligned} k_r^2 &= \frac{2m(E + V_{or})}{\hbar^2} \\ k_i &= \frac{mV_{oi}}{\hbar^2 k_r} \end{aligned} \quad (4.30)$$

Estas ecuaciones son ciertas sólo si $V_{oi} \ll E + V_{or}$, en tal caso k_r no se ve prácticamente afectado por V_{oi} y en la descripción de las ondas que se propagan en el sólido ha de incluirse un factor de atenuación $\exp(-k_i r)$. Esto supone implícitamente considerar la existencia del recorrido libre medio $\lambda_{in} \propto 1/k_i$, lo que proporciona una idea de la penetración de los electrones en el material. De esta última expresión se obtiene asimismo la relación directa entre V_{oi} y λ_{in} , y es relativamente sencillo concluir que el ancho de los máximos de difracción de Bragg será $2V_{oi}$ [55]. Se ha comprobado experimentalmente la independencia de V_{oi} respecto del material, (téngase en cuenta la curva $\lambda_{in}(E)$ que describe la atenuación de los electrones al penetrar en el sólido es universal), pero al igual que V_{or} y que λ_{in} depende de la energía. Dependencia que de común acuerdo se describe por:

$$V_{oi} \propto E^{1/3} \quad (4.31)$$

Esta relación es de origen fenomenológico y se obtiene tanto del análisis de la curva universal $\lambda_{in}(E)$, como de la variación con la energía de los anchos de los picos de difracción.

En ocasiones incluso un valor constante de V_{or} entre 4 eV y 7 eV proporciona resultados satisfactorios en la comparación con las curvas experimentales.

Por último conviene tener presente que la energía de los electrones en el interior del sólido, E_{th} , se encuentra relacionada con la que proporciona el cañón de electrones, E_{exp} , por la expresión:

$$E_{th} = E + V_{or} = E_{exp} - (\Delta\phi_s - \Delta\phi_t) + V_{or} \quad (4.32)$$

Es decir, la energía experimental debe ser "corregida" con las funciones de trabajo del LaB_6 del cañón, $\Delta\phi_t$, y de la superficie, $\Delta\phi_s$.

4.2 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTAL Y TEÓRICO

En este apartado se especificarán los pasos experimentales y teóricos que han sido necesarios para la caracterización estructural de la fase $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-O/Ni}(111)$, de la cual se presentan en este trabajo los primeros resultados concluyentes [66].

4.2.1 DESARROLLO DE LOS EXPERIMENTOS

CONDICIONES INICIALES DEL SISTEMA

A continuación se indican las condiciones experimentales previas al inicio de la toma de espectros $I(E)$.

- Tanto para llevar a cabo las medidas $I(E)$ de la superficie limpia como las de la superestructura es fundamental que la presión de trabajo se encuentre en el rango de 10^{-11} mbar. De manera que la adsorción de gas residual sea mínima y no influya en los resultados.
- La limpieza de la muestra se efectúa y comprueba según lo indicado en el capítulo 3. Dado que es imprescindible para la obtención de medidas fiables, antes de iniciar la toma de espectros $I(E)$ de la superficie limpia o de preparar la superestructura es

conveniente, por sistema, calentar la muestra a 1400 K ocasionado la desorción térmica de gas residual eventualmente adsorbido.

- Los experimentos se realizan con la muestra de Níquel a unos 80 K. Esto hace decrecer por una parte el fondo de origen térmico y reduce por otra las oscilaciones de los átomos de la red, estas son las responsables de la disminución de la coincidencia de fase de las amplitudes dispersadas, en la interferencia constructiva que origina los máximos de intensidad. Las curvas $I(E)$ medidas a bajas temperaturas presentan, por tanto, máximos de mayor intensidad y mejor definidos que las realizadas a temperaturas superiores, efecto que se agudiza al disminuir la temperatura.
- Con la muestra en frío, una vez que el manipulador ha alcanzado una posición estable tras el enfriamiento y se han relajado las tensiones de los conductos de Nitrógeno líquido debidas al gradiente de temperatura, se realiza el enfoque del cañón de electrones en el rango de energías elegido. En este caso, entre 50 y 500 eV han de observarse los reflejos agudos y nítidos. Para ello una vez fijados:

- la d.d.p. del ánodo, correlacionada con la energía incidente, para $E = 100$ eV d.d.p. ánodo ≈ 200 eV;
- la d.d.p. de pantalla = 4 kV ó 5 kV;
- el potencial supresor $\approx 10\% - 15\%$ de la energía incidente;
- la d.d.p. del Wehnelt (de modo que la emisión del cañón sea intermedia, ni máxima ni mínima)

se ajustan en las lentes del cañón el "offset", a bajas energías, y la ganancia a altas energías de modo iterativo hasta que para el rango completo de energías escogido los reflejos sean nítidos y la emisión del filamento sea del orden de $I_0 \approx 3 - 5 \mu\text{A}$, (esta varía con la energía incidente).

Simultáneamente se realiza un primer ajuste de la incidencia normal modificando adecuadamente la posición de la muestra. Con tal fin el reflejo (00), reconocible por que no se desplaza al variar la energía, ha de encontrarse oculto por el cañón y los reflejos equivalentes entre sí, en la superficie Ni(111), los (01) por una parte y los (10) por otra, han de aparecer centrados (equidistantes del (00)) y extinguirse simultáneamente para la misma energía. Puede ser elegido cualquier grupo de reflejos equivalentes, los

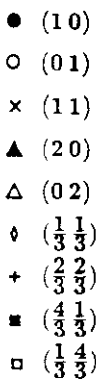
(11), los (02) ó los (20); nótese que en un corte (111) los reflejos (10) no son equivalentes a los (01), ni los (02) a los (20). En la figura 4.4 se indican con el mismo símbolo los reflejos equivalentes entre sí. Todos los experimentos han sido realizados a incidencia normal, siendo la energía el único parámetro modificado.

- Logrado el enfoque, se procede al alineamiento de la cámara, ésta se encuentra aproximadamente a 50 cm de la pantalla de LEED en el exterior del sistema de vacío. Para conseguirlo, la cámara, el cañón de electrones y la muestra han de encontrarse centrados en la misma línea, perpendicular a la pantalla de LEED y a la superficie de la muestra (véase la figura 2.3). Dado que la cámara ha de recoger exclusivamente la intensidad de la pantalla luminiscente, es necesario impedir la entrada de luz en el sistema y en la zona que se extiende entre la cámara y la ventana de cuarzo. Además es conveniente apagar el Bayard-Alpert y la bomba de Titanio antes de iniciar tanto medidas de fondo difuso como de espectros $I(E)$. Por último, la amplificación lineal introducida por la cámara se elige de manera que los máximos de las curvas $I(E)$ no aparezcan saturados (es decir sean agudos con las "cimas" no achatadas). La amplificación se puede variar entre un 50% y un 80%, dependiendo del potencial de pantalla seleccionado y de I_0 .

PARÁMETROS DE MEDIDA EN LOS ESPECTROS $I(E)$

Una vez que en el monitor se recoge una imagen centrada y nítida del diagrama LEED de la superficie limpia, se selecciona y ajusta, desde el teclado, el rango de energías en el que se desarrolla la evolución de un determinado grupo de curvas $I(E)$ por medio del programa AUTOLEED. Los espectros de los reflejos (10) de la superficie limpia, por ejemplo, han sido tomados en un rango de 50 a 500 eV, con un paso $\Delta E \approx 0.5$ eV. El paso $\Delta E \approx 0.5$ eV se ha mantenido igual para todos los espectros, tanto de la superficie limpia, como de la superestructura. Para el valor inicial de la energía incidente, se procede a la colocación de las ventanas de medida sobre el grupo elegido de reflejos equivalentes, en el caso de los (10) a $E = 50$ eV. Esto se efectúa "manualmente" desde el teclado, para la energía inicial. Asimismo se seleccionan el tamaño de ventana (dx, dy), el número de medidas que ha de realizar cada ventana por punto de energía ("average"), la intensidad de referencia ("hold intensity") y el modo seguimiento (Apdo. 2.3.4).

- Tamaño de ventana: Se escoge de modo que el reflejo esté completamente dentro del



marco, pero no excesivamente grande para que no solape a altas energías con otros reflejos. Un valor óptimo es $dx = dy = 17$ pixel, [19].

- 56

Se obtienen naturalmente tantas curvas $I(E)$ como reflejos hay en el grupo. Si se ha elegido un $\text{average}=4$ se obtiene para cada punto de la curva un valor cuatro veces superior al correspondiente a $\text{average}=1$, aproximadamente. Por último todas las medidas $I(E)$ han de realizarse corrigiendo el fondo. (Esta posibilidad se activa desde el programa y es ejecutada automáticamente según lo indicado en el apartado 2.3.3.) La toma de espectros $I(E)$ se lleva a cabo entonces para el máximo número posible de grupos de reflejos que se puedan detectar a energías menores de 500 eV como máximo. Para todos los grupos es conveniente atenerse a un tamaño de ventana y al mismo "average". El rango de energías varía naturalmente de un grupo a otro, pues según aumenta la energía incrementa el espacio recíproco y aparecen en la pantalla nuevos reflejos.

OPTIMIZACIÓN DE LA INCIDENCIA NORMAL

El ajuste previo de la incidencia normal ha sido ya descrito en las condiciones iniciales. Una vez que por medio de un control visual del diagrama no es mejorable, se toman los espectros $I(E)$ de un grupo de reflejos equivalentes medible en el máximo rango de energías que interesa. Para controlar la incidencia normal sobre la superficie Ni(111) se han escogido los reflejos (10). Las curvas $I(E)$ de estos tres reflejos han de presentar todas las *posiciones* de los máximos y mínimos coincidentes entre sí. Es muy importante que no se produzca ningún desplazamiento entre máximos y mínimos en los tres espectros: no basta, por ejemplo, que dos espectros coincidan perfectamente y el tercero presente un ligero corrimiento. Según sea la homogeneidad de la pantalla luminiscente, es posible que las intensidades absolutas de los espectros no coincidan entre sí, este hecho no afecta naturalmente a la incidencia normal, es decir, puede ocurrir que las alturas de los máximos no sean exactamente iguales, pero sí han de serlo sus posiciones. Una forma de comprobar cómo de buena es la incidencia normal consiste en calcular el factor de Pendry, R_P , (véase el Apdo. 4.3) entre cada dos de las curvas $I(E)$ de un grupo de reflejos equivalentes. Así pues para los tres espectros (10) hay que calcular R_P tres veces: $R_{P12}[(10)_1, (10)_2]$, $R_{P13}[(10)_1, (10)_3]$, $R_{P23}[(10)_2, (10)_3]$, donde los subíndices 1, 2 y 3 se refieren a cada uno de los tres espectros (10) tomados. Este factor varía entre 0 y 2, dando una idea de la proximidad o lejanía de los máximos y mínimos de dos funciones. El valor 2 supone máximo desajuste entre las dos curvas comparadas y el valor 0 corresponde a identidad entre ambas curvas. El factor R_P es especialmente sensible a corrimientos entre máximos y mínimos como se verá en el apartado 4.3. En la figura 4.5 se muestra un ajuste óptimo de los tres espectros (10) que corresponde a un valor máximo

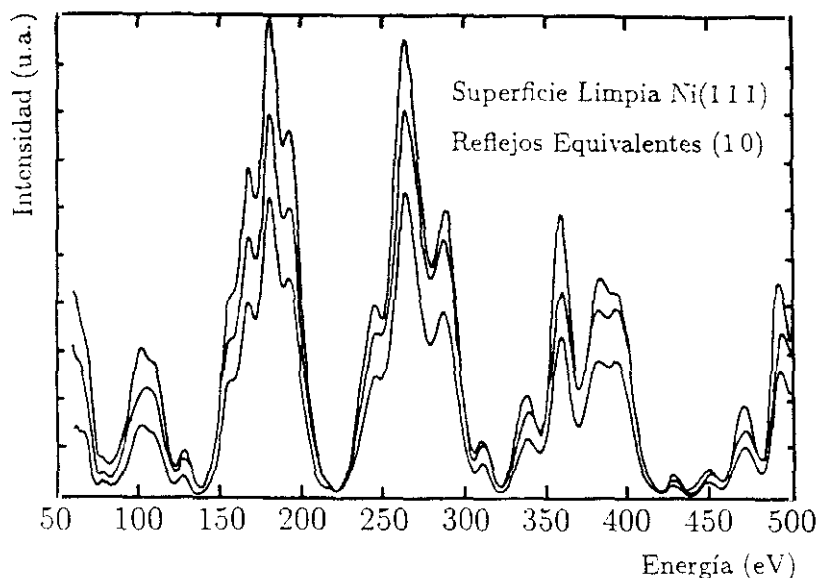


Figura 4.5: Espectros $I(E)$ de los tres reflejos equivalentes (10) de la superficie limpia de Níquel (111). La coincidencia entre las curvas ($R_{P_{max}} = 0.04$) indica un buen ajuste de la incidencia normal.

$R_P \approx 0.04$. Es conveniente que el máximo R_P no supere un valor de $R_{P_{max}} = 0.1$, en tal caso las desviaciones en el ángulo de incidencia respecto de la normal pueden alcanzar un valor máximo de $\pm 0.5^\circ$, estas suelen reducirse promediando las curvas $I(E)$ del grupo de reflejos equivalentes [19]. El programa AUTOLEED ofrece la posibilidad de calcular R_P in situ, tras realizar un suavizado de las curvas correspondientes. Esto permite variar poco a poco y controladamente la posición del manipulador hasta que se consigue un ajuste óptimo de la incidencia normal.

ESPECTROS $I(E)$ Y SU TRATAMIENTO

Bajo las condiciones experimentales enumeradas anteriormente han sido tomados los espectros que se indican en la tabla 4.1. Los cinco grupos de curvas $I(E)$, (10), (01), (11),

(20) y (02) se han medido tanto para la superficie limpia como para la superestructura, cuya preparación se especifica en el capítulo 3. Los reflejos fraccionarios se originan una vez preparada la $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-O/Ni}(111)$, que corresponde a la adsorción ordenada de $\frac{1}{3}$ de monocapa de Oxígeno sobre la superficie de Níquel(111), (Cap. 3). Además simultáneamente a la adquisición de cada grupo de curvas se ha medido la variación de I_0 , intensidad del haz de electrones incidente, con la energía.

Antes de proceder a la comparación de las curvas $I(E)$ experimentales con las correspondientes teóricas es necesario promediarlas y normalizarlas según se describe a continuación:

- Sobre cada curva $I(E)$ de un grupo se realizan varios (\approx cuatro) suavizados, cada uno de ellos dado por $\hat{a}_i = \frac{1}{3}(a_{i-1} + a_i + a_{i+1})$, con \hat{a}_i nuevo elemento que sustituye a a_i .
- Las curvas $I(E)$ de un grupo, una vez suavizadas, son sumadas y se divide el resultado entre el número de curvas y entre el número de average, que se eligió para la ventana de medida.
- La curva $I(E)$ anterior se divide entre $I_0(E)$, una vez que esta última ha sido previamente suavizada.
- Por último se normaliza la curva $I(E)$ a un valor arbitrario constante, que en general se elige igual para todos los grupos de curvas $I(E) = M \cdot I(E)$, con $M \equiv 1000/I_{max}$ ($1000 \equiv$ número arbitrario, $I_{max} \equiv$ intensidad del máximo del espectro).

El promedio de las curvas permite corregir ligeras desviaciones respecto de la incidencia normal y la normalización por medio de I_0 es fundamental para poder efectuar la comparación con las curvas teóricas. De esta manera han sido obtenidos los espectros $I(E)$ experimentales que se muestran en las figuras 4.6 y 4.7.

Tabla 4.1: Parte superior: Reflejos medidos de la superficie limpia Ni(111) con los respectivos rangos de energías y el número de reflejos equivalentes. Parte inferior: Reflejos fraccionarios que, aparte de los anteriores, han sido medidos para la superficie cubierta $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -O/Ni(111) con los respectivos rangos de energías y el número de reflejos equivalentes. En la figura 4.4 se encuentran representados todos ellos.

Ni(111) substrato	Número de reflejos equivalentes	Rango de E (eV)		ΔE (eV)
(1 0)	3	60	500	0.5
(0 1)	3 ^(*)	60	- 500	0.5
(1 1)	6	160	- 500	0.5
(2 0)	3	240	- 500	0.5
(0 2)	3 ^(*)	230	- 300	0.5

$p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -O/Ni(111)				
$(\frac{1}{3} \frac{1}{3})$	6 ^(*)	75	- 300	0.5
$(\frac{2}{3} \frac{2}{3})$	6	75	- 300	0.5
$(\frac{1}{3} \frac{4}{3})$	6 ^(*)	120	- 300	0.5
$(\frac{4}{3} \frac{1}{3})$	6	125	- 300	0.5

(*) uno de ellos cae bajo el cañón y no es tenido en cuenta.

4.2.2 PROCESO TEÓRICO

Las curvas $I(E)$ teóricas han sido obtenidas por medio de la teoría dinámica, a partir de programas standard [54].

SUPERFICIE LIMPIA

En la determinación de las curvas $I(E)$ de la superficie limpia han sido utilizados 14 corrimientos de fase, δ_i . Tanto los corrimientos de fase como la temperatura de Debye $\Theta_D(\text{Ni}) =$

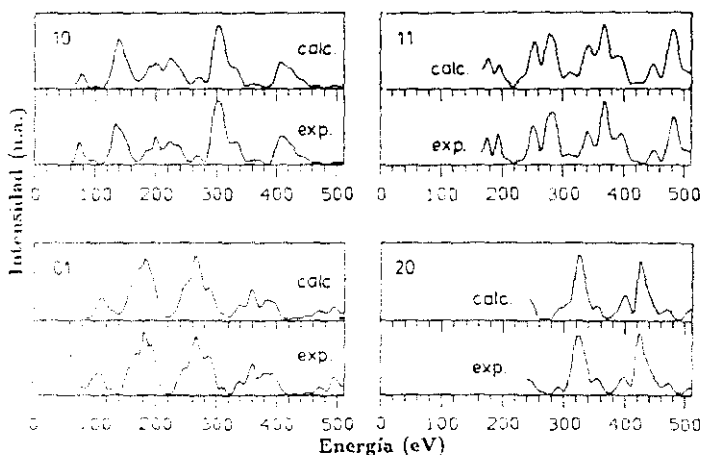


Figura 4.6: Comparación de los espectros $I(E)$ experimentales y teóricos de los reflejos (10), (01), (11) y (20) correspondientes a la superficie limpia Ni(111), ($R_p \approx 0.16$).

300 K han sido tomados del análisis teórico realizado con anterioridad para la $c(2 \times 2)$ -O/Ni(100) [23]. La parte imaginaria del potencial, V_{im} , se ha supuesto proporcional a $E^{\frac{1}{2}}$ [54] y la parte real, V_{re} , se eligió de -6 eV, nivel de Fermi de la muestra, y ha sido posteriormente optimizada en los cálculos. El rango de energías considerado en el análisis teórico de la superficie limpia ha sido de 50 eV a 512 eV, en incrementos $\Delta E = 2.5$ eV.

Dicho análisis se ha realizado aplicando exclusivamente los métodos MI, para obtener la dispersión múltiple dentro de una capa y RFS para caracterizar la dispersión múltiple del conjunto de la superficie. Dado que la superficie de Ni(111) en ausencia de adsorbato no está reconstruida la determinación de su estructura es sencilla: Ha sido suficiente variar los dos primeros espaciados atómicos d_{12} y d_{23} en incrementos del 1% del valor de la distancia interplanar en el sólido $d_1 = 2.03$ Å.

De esta manera se han conseguido varias curvas $I(E)$ para los reflejos (10), (01), (11) y (20), de las cuales se muestran las de mejor acuerdo con las experimentales en la figura 4.6. La selección de las curvas de mejor ajuste se describirá en el apartado 4.3.

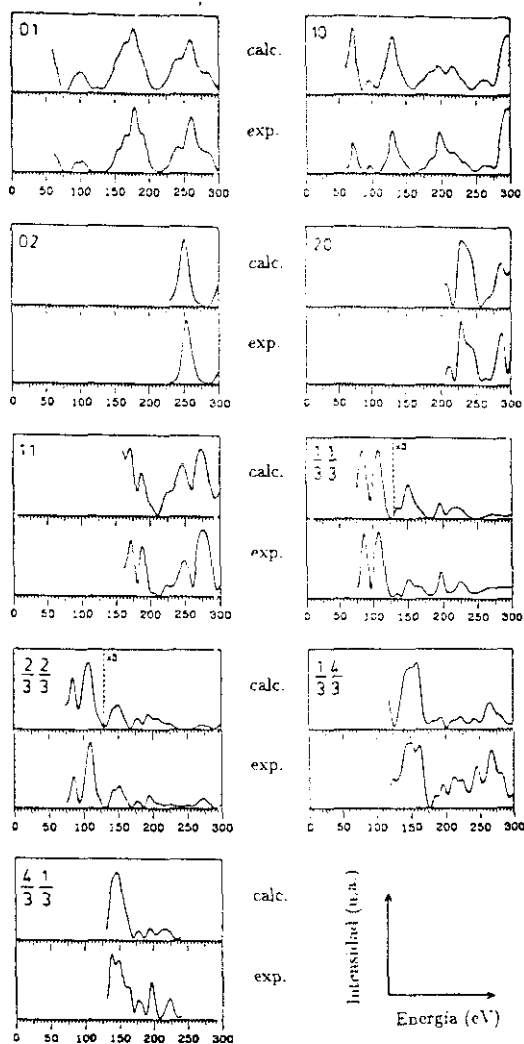


Figura 4.7: Comparación de los espectros $I(E)$ experimentales y teóricos de los reflejos (01), (10), (02), (20), (11) y $(\frac{1}{3} \frac{1}{3})$, $(\frac{2}{3} \frac{2}{3})$, $(\frac{1}{3} \frac{4}{3})$ y $(\frac{4}{3} \frac{1}{3})$ correspondientes a la superestructura $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-O/Ni}(111)$, ($R_p = 0.16$).

SUPERESTRUCTURA $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-O/Ni}(111)$

En el cálculo de las curvas $I(E)$ correspondientes a la superestructura han sido necesarios 11 corrimientos de fase, δ_i , para el Níquel y para el Oxígeno. Como en el caso anterior, estos junto con las temperaturas de Debye $\Theta_D(\text{Ni}) = 300 \text{ K}$ y $\Theta_D(\text{O}) = 440 \text{ K}$ se han tomado del análisis de la $c(2 \times 2)\text{-O/Ni}(100)$ [23]. Las partes real e imaginaria del potencial interno han sido tratadas según lo indicado para la superficie limpia. El rango de energías para el análisis de la superestructura se extiende de 50 eV a 300 eV, en incrementos de 2.5 eV.

Del mismo modo que para la superficie limpia, la dispersión múltiple dentro de una capa ha sido previamente caracterizada por medio del método MI. Y, en este caso, el uso combinado de ondas esféricas para las primeras capas junto con la aproximación RFS para el resto, ha permitido calcular, posteriormente, la dispersión múltiple de la superficie $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-O/Ni}(111)$. ("Combined Space Method"). Con el fin de asegurar la convergencia del esquema RFS (Apdo. 4.1.2) ha sido necesario desarrollar el campo de ondas entre capas con un máximo de 151 ondas planas.

El número de modelos estructurales posible en el análisis de la superestructura es mucho mayor que para la superficie limpia. Aunque en tal análisis el cálculo se haya restringido al estudio de posiciones "hollow" y coordinación de tercer orden para el Oxígeno, según sugiere el análisis teórico de la $p(2 \times 2)\text{-O/Ni}(111)$, (Cap. 3), tres modelos entran en juego:

1. Posición "hollow" fcc, para la cual en la segunda capa de Níquel no se presenta un átomo justamente debajo.
2. Posición "hollow" hcp, en esta sí hay un átomo de Níquel, perteneciente a la segunda capa, que se encuentra justamente debajo de la posición "hollow".
3. Una mezcla de dominios de ambos tipos (1) y (2).

Los modelos (1) y (2) se han estudiado independientemente, variando en cada uno de ellos los parámetros estructurales correspondientes según se indica a continuación. Con la finalidad de simular el caso (3) han sido mezcladas incoherentemente las intensidades de los modelos (1) y (2), bajo el mismo peso relativo. Esto supone que la superestructura estaría

formada por dominios fcc y hcp de igual extensión. En cada uno de los tres modelos se ha procedido de acuerdo con los dos pasos siguientes:

En el primer paso se ha considerado que el sustrato no reconstruye; y tanto la altura del adsorbato d_{01} como los dos primeros espaciados del sustrato d_{12} y d_{23} han sido variados independientemente. Para d_{01} se ha elegido un valor inicial dado por $d_{01} = 1.20 \text{ \AA}$, que ha sido variado en incrementos de 0.025 \AA teniendo en cuenta el valor ya obtenido para la $p(2 \times 2)\text{-O/Ni}(111)$. El primer espaciado interplanar, d_{12} , ha sido variado en incrementos del 1% del valor en el sólido, dentro de un rango que comprende desde un 2% de compresión hasta un 9% de expansión. De manera que se han considerado las posibilidades de un sustrato no relajado así como la de una expansión de 0.15 \AA , propuesta por los experimentos de HEIS [43, 46]. Por último el segundo espaciado interplanar, d_{23} , ha sido variado en incrementos del 1% del valor en el sólido (2.03 \AA), dentro de un rango que se extiende desde un 2% de contracción hasta un 2% de expansión respecto de tal valor. El objetivo de este primer paso ha sido seleccionar uno de los tres modelos anteriores.

En el segundo paso se ha tenido en cuenta la posibilidad de que el sustrato reconstruya y, análogamente al caso de la $p(2 \times 2)$ [44], se han estudiado dos modelos para la primera capa de átomos de Níquel compatibles con la simetría de tercer orden de la capa de Oxígeno, según se muestra en la figura 4.8: Por una parte se ha considerado la posibilidad de reconstrucción "hacia dentro" o "hacia fuera", en la que los 3 átomos de Níquel vecinos, se desplazarían bien hacia el Oxígeno, o bien separándose de él, en dirección radial (figura 4.8a). Por otra parte se ha analizado una segunda posible reconstrucción en la que los átomos de Níquel vecinos del Oxígeno rotarían entorno del mismo, similar a la encontrada para el $p(2 \times 2)$ (figura 4.8b). La magnitud de estos desplazamientos laterales, dx , correspondientes a un alejamiento del Níquel relativo a su posición en el sólido, ha sido variada entre -0.025 \AA y $+0.05 \text{ \AA}$, en incrementos de 0.025 \AA , (el signo positivo representa un aumento del enlace O-Ni). Asimismo las distancias interplanares d_{12} y d_{23} han sido variadas dentro de un margen del 2% respecto al mejor ajuste conseguido en el primer paso, donde no se consideró reconstrucción.

De estos cálculos se han obtenido una serie de curvas $I(E)$, tanto para los reflejos del sustrato como para los fraccionarios (10), (01), (11), (20), (02) y $(\frac{1}{3}\frac{1}{3})$, $(\frac{2}{3}\frac{2}{3})$, $(\frac{1}{3}\frac{4}{3})$, $(\frac{4}{3}\frac{1}{3})$. Curvas que han sido comparadas con las experimentales hasta obtenerse el mejor

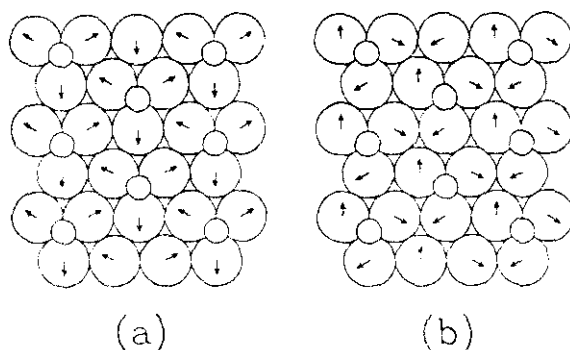


Figura 4.8: Modelos de adsorción estudiados para la $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -O/Ni(111) donde se incluyen dos de las posibles reconstrucciones de la primera capa del sustrato. (a) Desplazamiento radial “hacia fuera” (o “hacia dentro”). (b) Movimiento de rotación entorno del Oxígeno.

ajuste, (figura 4.7), correspondiente a la estructura buscada. La forma de llevar a cabo esta comparación así como la solución de la estructura $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -O/Ni(111) se verán en el próximo apartado.

4.3 COMPARACIÓN TEORÍA-EXPERIMENTO

La única forma posible en LEED de obtener la estructura correcta de una superficie consiste en confrontar, para cada modelo geométrico propuesto, las intensidades teóricas con las experimentales hasta que la coincidencia es “suficientemente buena”. Con este motivo han sido desarrollados una serie de factores- R (“Reliability factors”) que permiten la comparación de dichas intensidades, atendiendo a diversos aspectos. Además, con el fin de localizar el mínimo factor- R en un determinado análisis estructural, se suele representar gráficamente el factor- R en función de la variación simultánea de dos parámetros estructurales, como veremos en el subapartado 4.3.2.

4.3.1 FACTORES-R

El uso de factores- R para comparar intensidades experimentales y teóricas se remonta a las determinaciones estructurales con la técnica de rayos x. En el caso de la técnica LEED un primer intento consiste en calcular la distancia entre ambas intensidades, dada bien por R_1 o por R_2 :

$$\begin{aligned} R_1 &= A_1 \int |I_e - cI_c| dE, & \text{con } A_1 &= 1 / \int I_e dE \\ R_2 &= A_2 \int (I_e - cI_c)^2 dE, & \text{con } A_2 &= 1 / \int I_e^2 dE \\ c &= \int I_e dE / \int I_c dE \end{aligned} \quad (4.33)$$

Donde $I_e = I_e(E)$ representa la curva experimental e $I_c = I_c(E)$ la teórica. A_1 y A_2 son constantes de normalización y c permite ajustar las intensidades experimentales y teóricas a un mismo nivel medio [55, 67, 68]. Sin embargo estos factores dan poca idea del contenido estructural involucrado en las diversas alturas de los máximos de un espectro. Una forma de acercarnos a tal información es sustituir las intensidades por sus derivadas respecto de la energía [69], se tienen así:

$$\begin{aligned} R_1' &= A_1' \int |I_e' - cI_c'| dE, & \text{con } A_1' &= 1 / \int |I_e'| dE \\ R_2' &= A_2' \int (I_e' - cI_c')^2 dE, & \text{con } A_2' &= 1 / \int I_e'^2 dE \end{aligned} \quad (4.34)$$

Si se pretende además comparar las posiciones relativas de los máximos y mínimos es conveniente trabajar con las derivadas segundas

$$\begin{aligned} R_1'' &= A_1'' \int |I_e'' - cI_c''| dE, & \text{con } A_1'' &= 1 / \int |I_e''| dE \\ R_2'' &= A_2'' \int (I_e'' - cI_c'')^2 dE, & \text{con } A_2'' &= 1 / \int I_e''^2 dE \end{aligned} \quad (4.35)$$

Al operar con $R_{1,2}'$ ó $R_{1,2}''$, dado que son necesarias las derivadas primeras y segundas, respectivamente, de los datos experimentales es importante realizar, previamente, un suavizado de los mismos, (por ser aquellas especialmente sensibles al ruido).

Por otra parte, los factores de uso más extendido son el de Zanazzi-Jona, R_{ZJ} , [70] y el de Pendry, R_P , [71]. El primero da cuenta de la reproducibilidad de las posiciones de los máximos, así como de las alturas relativas de los mismos, es decir, los picos más bajos adquieren un peso menor que los más altos:

$$R_{ZJ} = A_{ZJ} \int \frac{|I_e'' - cI_c''| |I_e' - cI_c'|}{(|I_e'| + \max |I_e''|)} dE, \quad \text{con } A_{ZJ} = \frac{1}{0.027 \int I_e dE} \quad (4.36)$$

Donde A_{ZJ} ha sido definida de modo que $R_{ZJ} = 1$ en caso de espectros no correlacionados. En el factor de Pendry, por el contrario, la utilización de derivadas logarítmicas, en lugar de las propias intensidades, supone atribuir a todos los máximos un mismo peso, independientemente de la altura de cada uno. Esto está de acuerdo con la idea de que cualquier máximo contiene información estructural por ser debido a interferencia constructiva. Así los máximos que se producen a altas energías son en general menores que los que se obtienen a bajas, por causa de la creciente dispersión de origen térmico, pero contienen la misma cantidad de información:

$$R_P = \frac{\int (Y_e - Y_c)^2 dE}{\int (Y_e^2 + Y_c^2) dE}, \quad \text{con } Y \equiv \frac{L}{1 + V_{\alpha}^2 L^2}, \quad L = \frac{dI}{IdE} \quad (4.37)$$

La sustitución de L por Y elimina problemas de divergencia en caso de intensidades nulas. La función Y es de especial importancia en la comparación de intensidades difusas teóricas y experimentales, como se verá en el capítulo 5, en él se dedica un apartado a su descripción.

Asimismo, se ha propuesto la utilización de distancias métricas [72] para identificar la falta de correlación entre espectros, pues se piensa que estas responden de forma lineal al desplazamiento de picos. De los factores definidos anteriormente R_1 y R_2 , por ejemplo, son distancias métricas (en el sentido matemático), R_{ZJ} no lo es y R_P lo es para los espectros derivados. En ocasiones se ha realizado un promedio de diversos factores- R , sin embargo esto requiere la normalización adecuada de cada uno de ellos [69, 73 - 75]. Pues, por ejemplo, R_P puede alcanzar un valor máximo 2 y R_{ZJ} ilimitado, aunque en general este último toma valores considerablemente menores que R_P para espectros de correlación modesta.

Con el fin de evitar la influencia de la longitud de la base de datos, es frecuente promediar los factores $R(g)$ de una serie de reflejos según el intervalo de energías en que hayan sido medidas, $\Delta E(g)$, de este modo se obtiene:

$$R = \frac{\sum_g R(g) \Delta E(g)}{\sum_g \Delta E(g)} \quad (4.38)$$

Sin embargo este factor no tiene en consideración que un buen ajuste de muchos reflejos es más fiable que el de unos pocos, y tampoco que los reflejos del sustrato y de la superestructura son sensibles de distinta manera a la geometría de la superficie, pues todos adquieren el mismo peso. No obstante este tipo de promedio es de uso generalizado.

Existen pocos estudios comparativos entre unos factores y otros [55, 63, 70, 71, 76 - 78] en general el valor mínimo de cualquiera de ellos conduce al mejor acuerdo teoría-experimento

coincidente para todos (aunque no siempre es así [79]). Dado que R_{ZJ} y R_P son los más frecuentemente aplicados conviene tener una idea de cuáles son los rangos aceptables de variación para cada uno: Se considera, más por experiencia que por puro análisis teórico, que $R_{ZJ} < 0.2$, $R_{ZJ} \approx 0.35$ y $R_{ZJ} \geq 0.5$ reflejan buen, mediocre y mal acuerdo teoría-experimento, de modo análogo $R_P < 0.4$ se considera un buen acuerdo. De los factores anteriormente mencionados se ha elegido R_P para confrontar las intensidades experimentales y teóricas de la superestructura $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-O/Ni}(111)$. Para el factor de Pendry se estima [71] un margen de variación dado por:

$$\Delta R_P = R_{\min} \sqrt{\frac{8V_{oi}}{\Delta E}} \quad (4.39)$$

con ΔE intervalo total de energías comparado.

4.3.2 BÚSQUEDA DE LA ESTRUCTURA CORRECTA

Una vez elegido el factor R se procede a la búsqueda de los parámetros que caracterizan la superficie. Entre ellos pueden encontrarse parámetros no estructurales, ϵ_L , V_{oi} , V_{or} , pero salvo en el caso de V_{or} que puede ser variado simplemente por medio de un corrimiento de los espectros, esto se suele evitar. En general se eligen dos parámetros estructurales como pueden ser la primera y la segunda distancias interplanares, d_{12} y d_{23} respectivamente. La variación simultánea de ambos va dando lugar en cada caso a un valor de R_P que es representado gráficamente, de modo que al final del proceso se obtiene un "mapa topológico" de $R_P(d_{23}, d_{12})$ como el que se muestra en la figura 4.9. En él cada línea de nivel corresponde a valores de d_{12} y d_{23} que originan el mismo R_P . Este tipo de representación permite encontrar con mayor facilidad el mínimo R para dos parámetros. Sin embargo, dado que cualquier rango de variación de dos parámetros cualesquiera es siempre limitado, existe el peligro de que el mínimo encontrado sea un mínimo local. (Un ejemplo de ello es lo ocurrido en las primeras determinaciones de la $c(2 \times 2)\text{-O/Ni}(100)$ [80, 81].) Por desgracia no hay ningún método exacto que identifique si un mínimo es absoluto o no. La única manera de abordar el problema consiste en tener en cuenta que los factores R para distintos rangos y para distintas secciones de la energía deben presentar un mínimo para la misma configuración de parámetros estructurales.

La localización gráfica de un mínimo R , según lo indicado, es sencilla mientras sólo

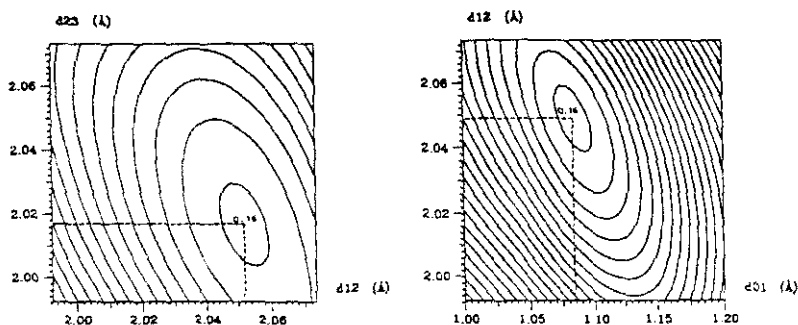


Figura 4.9: “Mapas topológicos” del factor R_P en función de los espaciados del sustrato d_{12} , d_{23} y de la altura del adsorbato d_{01} .

se varíen dos parámetros. Si se requiere la variación de un gran número de parámetros, la representación gráfica anterior es de escaso valor cuando estos están correlacionados. La experiencia demuestra que los parámetros estructurales respecto de los no estructurales (salvo V_{or}) son independientes, del mismo modo se sabe que las distancias interplanares de las primeras capas presentan poca correlación entre sí [82, 83]. Por último suele ser cierta la falta de correlación entre parámetros que describen horizontalmente la superficie y los que la caracterizan verticalmente, siendo la variación de estos últimos de mucha mayor influencia en los espectros que la variación de los horizontales.

Teniendo en cuenta esta serie de consideraciones se ha efectuado la comparación de las curvas $I(E)$ experimentales y teóricas para los reflejos (01), (10), (11), (02), (20) y $(\frac{1}{3}\frac{1}{3})$, $(\frac{2}{3}\frac{2}{3})$, $(\frac{1}{3}\frac{4}{3})$, $(\frac{4}{3}\frac{1}{3})$, por medio del factor de Pendry, R_P . De modo que el intervalo total de energías comparado para la superficie limpia ha sido $\Delta E = 1800$ eV y para la cubierta por Oxígeno $\Delta E = 1550$ eV.

SUPERFICIE LIMPIA Ni(111)

El análisis de la superficie limpia muestra un mejor ajuste teoría-experimento, para el caso de una superficie no relajada, de acuerdo con investigaciones anteriores [28, 43]. Obteniéndose $R_P = 0.16$ con un margen de variación $\Delta R \approx 0.02$, lo que conlleva un límite de error del 1% del valor de la distancia interplanar en el sólido. Los espectros $I(E)$ correspondientes al

mejor ajuste se presentan en la figura 4.6.

FASE $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -O/Ni(111)

El primer paso en el cálculo teórico, por el cual se ha partido de un sustrato no reconstruido con la finalidad de distinguir entre las posiciones fcc, hcp o una mezcla de ambos dominios para el Oxígeno, conduce a un significativo mejor ajuste para la posición fcc, $R_P = 0.16$. Pues en los otros dos casos se han obtenido $R_P = 0.52$ y $R_P = 0.29$, para la posición hcp y para una mezcla de fcc y hcp, respectivamente. Por experiencia se sabe que una diferencia tan notoria permite descartar los dos últimos modelos. Los mapas del factor R_P de la figura 4.9, $R_P(d_{12}, d_{01})$ y $R_P(d_{23}, d_{12})$, muestran que el mejor ajuste se produce para una altura del adsorbato $d_{01} = 1.08 \pm 0.02 \text{ \AA}$, una primera distancia interplanar $d_{12} = 2.05 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ligeramente expandida y una segunda distancia interplanar $d_{23} = 2.02 \pm 0.02 \text{ \AA}$ prácticamente no relajada. Los errores adjuntos se obtienen a partir del valor de $\Delta R = 0.027$.

El segundo paso en el cálculo teórico, que incluye una reconstrucción en el sustrato, según se muestra en la figura 4.8 de acuerdo con lo mencionado en el subapartado 4.2.2, no origina ninguna mejora en el ajuste anterior. En la figura 4.10 se puede observar el comportamiento de R_P en función de los desplazamientos dx de cada uno de los dos modelos propuestos. Los desplazamientos, dx , resultantes se encuentran por debajo de 0.01 \AA , con lo que están dentro del límite de error calculado a partir de ΔR . Por lo que se puede concluir que, dentro de dicha incertidumbre, la fase $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -O/Ni(111) no presenta reconstrucción. Los espectros $I(E)$ correspondientes al mejor ajuste se muestran en la figura 4.7. Salvo una ligera discrepancia para las intensidades relativas de los reflejos $(\frac{1}{3} \frac{1}{3})$ y $(\frac{2}{3} \frac{2}{3})$ a energías por de bajo de 130 eV , todos los espectros presentan un excelente acuerdo con los experimentales.

4.3.3 ANÁLISIS COMPARATIVO DE LAS FASES $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Y $p(2 \times 2)$

A continuación se realiza un estudio comparativo de los resultados obtenidos para la $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ respecto de aquellos correspondientes a la $p(2 \times 2)$. En ambas fases el Oxígeno se coloca en posiciones fcc, y su altura sobre los tres átomos de Níquel vecinos es $1.09 \pm 0.03 \text{ \AA}$ y $1.08 \pm 0.02 \text{ \AA}$ en la $p(2 \times 2)$ y la $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, respectivamente. Es decir, ambas alturas

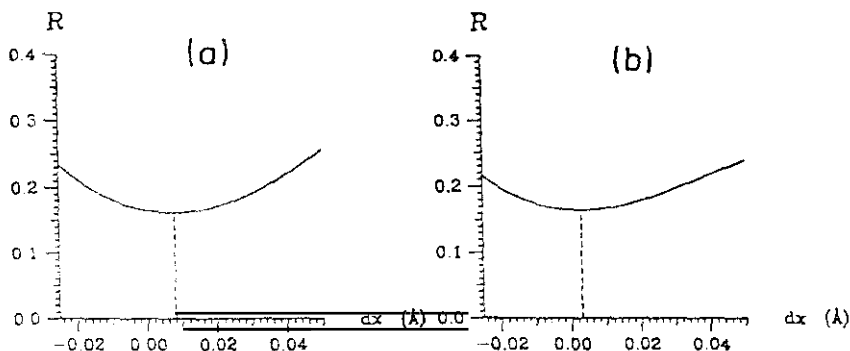


Figura 4.10: Comportamiento del factor R_p en función de los desplazamientos dx de cada uno de los dos modelos propuestos en las figuras 4.8a y 4.8b.

están casi en perfecto acuerdo. Sin embargo, a diferencia de la $p(2 \times 2)$ la $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ no presenta reconstrucción en el sustrato. Esto supone una ligera disminución en la distancia del enlace Ni-O para la $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ respecto de la $p(2 \times 2)$, siendo en la primera de $1.80 \pm 0.02 \text{ \AA}$ y en la segunda de $1.83 \pm 0.03 \text{ \AA}$. Dichos valores son mucho menores que los encontrados para la distancias de enlace en las fases $c(2 \times 2)$ y $p(2 \times 2)$ que forma el Oxígeno sobre el Ni(100); según se ha visto en el capítulo 3 estas son 1.92 \AA y 1.93 \AA , respectivamente. Tales diferencias específicas de cada una de las dos superficies, Ni(100) y Ni(111), están en concordancia con estudios que atribuyen este hecho al distinto número de coordinación que presenta el Oxígeno en cada una de ellas [84].

La comparación de la primera distancia interplanar, d_{12} , entre las dos fases no es directa pues la $p(2 \times 2)$ presenta "buckling" en la primera capa. Sin embargo si se considera el plano centro de masas para dicha capa, se obtiene en la $p(2 \times 2)$ un espaciado de 2.04 \AA muy semejante al correspondiente a la $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ cuyo valor es $2.05 \pm 0.02 \text{ \AA}$. Así pues no se produce expansión considerable en la capa superior de Níquel. Tal expansión, respecto del valor de la distancia interplanar en el interior, es tan solo de $0.02 \pm 0.02 \text{ \AA}$, es decir, mucho menor que el valor de 0.15 \AA propuesto a partir de la técnica HEIS [43, 46]. El resultado obtenido en el presente trabajo es razonable, pues mantiene el centro de masas de las dos capas superiores de Níquel de la $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ muy próximo al correspondiente a

la $p(2 \times 2)$. En el caso de la $p(2 \times 2)$ el Oxígeno atrae hacia sí a los tres átomos de Níquel más próximos, de modo que estos se elevan 0.04 Å sobre sus posiciones respectivas en la superficie limpia. No obstante, esto parece sólo posible debido al movimiento opuesto de -0.08 Å que sufren simultáneamente los átomos de Níquel no correlacionados con el Oxígeno. Pero en la $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ no existen átomos de Níquel sin correlacionar con el Oxígeno, y esta parece ser la causa tanto de la ausencia de reconstrucción como de relajación por parte del sustrato.

En los resultados alcanzados por la técnica HEIS [46], se propone que un 75% de los átomos de Níquel de la primera capa presentan una relajación de 0.15 Å, en la $p(2 \times 2)$; mientras que en la $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ son un 100%. Esto supondría un aumento considerable en el espaciado interplanar debido a un modesto cambio en el cubrimiento de $\Theta = \frac{1}{4}$ para la $p(2 \times 2)$ a $\Theta = \frac{1}{3}$ para la $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Por último de los análisis realizados por HEIS se concluye que la expansión promedio en la $p(2 \times 2)$ es de 0.11 Å mientras que por LEED se llega a 0.01 Å [44]. Esto indica errores sistemáticos bien en los análisis de HEIS o de LEED, aunque parece poco probable que estos últimos puedan presentar un error mayor de 0.01 Å en un espaciado vertical, para el que la técnica LEED es especialmente sensible.

Tras la determinación estructural llevada a cabo para la $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ se puede concluir que en la transición de fase $p(2 \times 2) \rightarrow p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ desaparece la reconstrucción del sustrato. Esto parece razonable si se piensa en el mero aumento del cubrimiento: un cubrimiento correspondiente a una monocapa completa impediría cualquier reconstrucción del sustrato, por simetría. De esta manera a medida que disminuye el cubrimiento la posibilidad de reconstrucción es mayor. Esta tendencia ha sido también observada para la adsorción de Oxígeno y Azufre sobre el Ni(100) [25].

Del análisis efectuado para la $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, se deduce también la no coexistencia de dominios fcc y hcp. Así pues en las fases $p(2 \times 2)$ y $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ puras no se produce mezcla de dominios. Esta parece tener lugar exclusivamente en la región de transición donde se origina asimismo la reconstrucción del sustrato, lo que confirma las suposiciones de la simulación Monte Carlo [48].

5 FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA DE LEED DIFUSO

Uno de los requisitos fundamentales de la técnica de LEED para caracterizar una estructura superficial es la presencia de orden a largo alcance. Este aspecto constituye simultáneamente la base de la técnica y su limitación cuando se pretende estudiar sistemas que carecen de dicho orden.

Recientemente se ha desarrollado una nueva técnica conocida como LEED difuso. DLEED, que permite interpretar la información del fondo difuso elástico que se encuentra entre los puntos de difracción de Bragg [85 - 92]. Tal intensidad aparece debido a cierto grado de desorden presente en la superficie y por lo tanto su correcta interpretación proporciona información acerca de sistemas carentes de orden a largo alcance: A medida que aumenta el grado de desorden en la superficie los reflejos se ensanchan perdiendo su nitidez y los perfiles de intensidad correspondientes indican la presencia de defectos superficiales más o menos extendidos, como terrazas o dominios. Si los reflejos son agudos su perfil es cuasicinemático lo que permite evaluar fácilmente la distribución de defectos. Esto tiene su origen en que la dispersión múltiple se encuentra restringida a una región de unos pocos Angstroms dada por el recorrido libre medio, λ_m , de manera que en el espacio recíproco se extiende en $1/\lambda_m$ que suele ser grande en comparación con el ancho del reflejo. Pero al aumentar el desorden los defectos se hacen cada vez más locales y la intensidad dispersada correspondiente llega a cubrir por completo el espacio recíproco; siendo por consiguiente necesaria una teoría dinámica que reproduzca el fondo difuso del diagrama LEED. En las investigaciones hasta ahora realizadas en este campo tales "defectos" están constituidos por átomos o moléculas adsorbidos desordenadamente sobre una superficie cristalina [39, 93 - 95].

En este capítulo se verá que para determinar la estructura local de adsorción de un átomo o molécula se requiere no solo un fuerte apoyo teórico sino también un equipo experimental de LEED capaz de detectar la distribución de intensidad difusa en la pantalla de LEED, que por sus características es un orden de magnitud menor que los máximos de difracción. Al igual que se hizo en el capítulo anterior en el caso de LEED convencional, se pretende en este ofrecer al lector una idea de los fundamentos y de la metodología de la nueva técnica de análisis del fondo difuso. DLEED. Esta técnica de modo análogo al LEED tradicional,

está basada en un procedimiento "prueba-error" según el cual se realiza la comparación de las funciones $Y(dI(E)/IdE)$ teóricas y experimentales hasta que una selección adecuada de los parámetros estructurales conduce a un valor mínimo del factor- R . Por motivos que se señalan en el apartado 5.2 es más conveniente la confrontación de funciones Y que la de las correspondientes distribuciones de intensidad teóricas y experimentales. Atención especial se dedica en el apartado 5.3 a la obtención de las funciones Y experimentales, en el caso particular de la adsorción desordenada de Oxígeno sobre Ni(111). Pues un análisis teórico de las mismas permitirá en un futuro saber si existe o no reconstrucción por parte del sustrato inducida por el Oxígeno, en el caso de cubrimientos extremadamente bajos, lo que apoyaría los resultados obtenidos para las fases ordenadas $p(2 \times 2)$ y $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

5.1 PRINCIPIOS TEÓRICOS DE LEED DIFUSO

El caso más sencillo de adsorción desordenada corresponde a la presencia de un solo átomo o molécula sobre un sustrato cristalino, caso al que esta teoría en principio se limita. Naturalmente la intensidad difusa es originada por el adsorbato y su entorno en el cristal, de modo que un procedimiento teórico tipo "cluster" parece lo más adecuado para tratar el problema. Dado que el tamaño del "cluster" (conjunto de átomos entorno del adsorbato) está determinado por el recorrido libre medio de los electrones, el número de átomos involucrados en el cálculo es demasiado grande para aplicar un tratamiento autoconsistente. Una aproximación razonable consiste en el siguiente modelo de tres pasos que aprovecha el orden cristalino del sustrato, [85].

El objetivo es pues calcular la intensidad difusa que emerge en direcciones no Bragg procedente de una superficie en la que se encuentra un átomo adsorbido. La dispersión no Bragg sólo puede ser ocasionada por elementos ajenos a la periodicidad cristalina en este caso el átomo de adsorbato. Si se analizan todos los recorridos posibles de un electrón dispersado por dicho átomo se observa que tales recorridos pueden ser divididos en tres partes. En la primera se consideran todos los procesos de scattering previos a la dispersión por el átomo adsorbido (figura 5.1a). Estos originan el campo total de ondas incidente que puede ser calculado por medio de la teoría existente para LEED convencional, en el caso particular de superficies limpias. En una segunda parte se incluyen todos aquellos procesos que se inician con la primera dispersión ocasionada por el átomo adsorbido y que finalizan

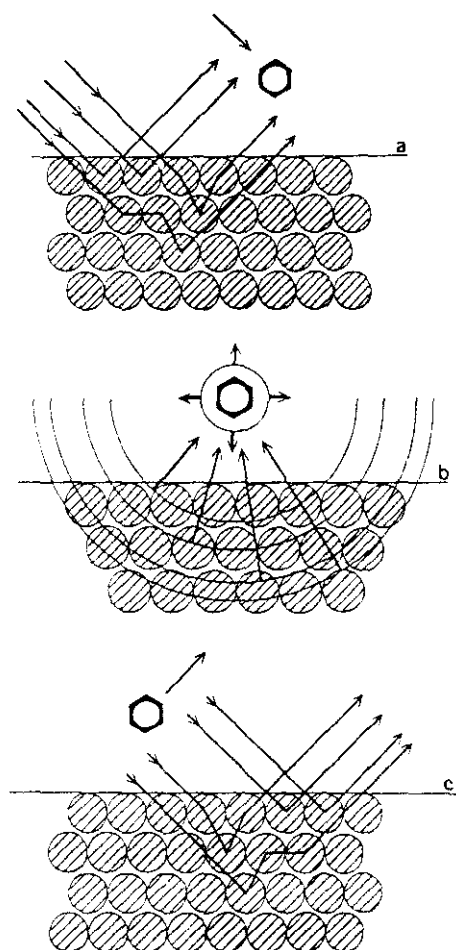


Figura 5.1: Pasos en que se subdivide el cálculo de la intensidad difusa elástica originada por un átomo de adsorbato sobre una superficie cristalina: (a) Todos los procesos de scattering previos a la dispersión por el átomo adsorbido. (b) Procesos de scattering que se inician con la primera dispersión ocasionada por el átomo adsorbido y que finalizan con la última. (c) Todos los procesos de scattering tras la última dispersión causada por el adsorbato [85].

con la última dispersión por parte de dicho átomo (figura 5.1b). En este paso no se puede hacer uso de la teoría de LEED convencional pues la presencia del adsorbato rompe la simetría de la superficie. En su lugar se realiza un cálculo de cluster análogo al de EXAFS ("extended X-ray Absorption fine structure") [96] o al de XANES ("X-ray absorption near-edge structure") [97]. Dicho cluster contiene un número de átomos limitado por el recorrido libre medio de los electrones y en la mayor parte de los casos basta considerar un solo proceso de retrodispersión como en EXAFS. En la teoría aquí expuesta se consideraran, sin embargo, todos los posibles. Por último en la tercera parte se tienen en cuenta todos los recorridos que se inician tras la última dispersión causada por el adsorbato (figura 5.1c). A continuación se formulan matemáticamente los tres pasos anteriores.

1. CÁLCULO DEL CAMPO INCIDENTE

Sea una onda plana incidente

$$\sum_{\vec{g}} A_{\vec{g}}^+ \exp i \vec{k}_{\vec{g}} (\vec{r}_0 - \vec{r}) \quad (5.1)$$

con $A_{\vec{g}}^+ = \delta_{\vec{g}0}$, cuyo vector de onda se puede expresar como $\vec{k}_{\vec{g}}^{\pm} = (\vec{k}_{0\parallel} + \vec{g}, k_{\vec{g}}^{\pm})$ siendo $k_{\vec{g}}^{\pm} = \pm(|\vec{k}_{\vec{g}}|^2 - |\vec{k}_{0\parallel} + \vec{g}|^2)^{1/2}$, donde $|\vec{k}_{\vec{g}}|$ depende de la energía incidente y del potencial interno $|\vec{k}_{\vec{g}}|^2 \equiv k^2 = (2m/\hbar^2)(E + V_{or})$, según se vio en (4.10); \vec{r} es el vector de posición y \vec{r}_0 la posición del origen de coordenadas.

Tras un proceso de scattering múltiple en el sustrato la onda resultante se puede expresar como

$$\sum_{\vec{g}} \left[A_{\vec{g}}^+ \exp i \vec{k}_{\vec{g}}^+ (\vec{r} - \vec{r}_0) + A_{\vec{g}}^- \exp i \vec{k}_{\vec{g}}^- (\vec{r} - \vec{r}_0) \right] \quad (5.2)$$

donde

$$A_{\vec{g}}^- = \sum_{\vec{g}'} r_{\vec{g}\vec{g}'}(\vec{k}_{0\parallel}) A_{\vec{g}'}^+ \quad (5.3)$$

$r_{\vec{g}\vec{g}'}$ es la matriz de reflexión cuyos elementos se caracterizan respecto de \vec{r}_0 según quedó definida en (4.24) y (4.27).

Si el átomo se encuentra centrado en \vec{r}_a , el campo incidente total (5.2) se puede desarrollar en serie de ondas esféricas entorno de \vec{r}_a , siendo j_l la función de Bessel (véase (4.7)):

$$\varphi_i = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} 4\pi i^l j_l(k|\vec{r} - \vec{r}_a|) Y_{lm}(\widehat{\vec{r} - \vec{r}_a})$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{\vec{g}} \left\{ A_{\vec{g}}^+ \exp \left[i \vec{k}_{\vec{g}}^+ (\vec{r}_a - \vec{r}_0) \right] Y_{lm}^* (\hat{k}_{\vec{g}}^+) + A_{\vec{g}}^- \exp \left[i \vec{k}_{\vec{g}}^- (\vec{r}_a - \vec{r}_0) \right] Y_{lm}^* (\hat{k}_{\vec{g}}^-) \right\} \\
& = \sum_{lm} B_{lm}^{\pm} (k |\vec{r} - \vec{r}_a|) Y_{lm} (\vec{r} - \vec{r}_a)
\end{aligned} \tag{5.4}$$

con

$$B_{lm}^{\pm} = 4\pi i^l \sum_{\vec{g}} \left\{ A_{\vec{g}}^+ \exp \left[i \vec{k}_{\vec{g}}^+ (\vec{r}_a - \vec{r}_0) \right] Y_{lm}^* (\hat{k}_{\vec{g}}^+) + A_{\vec{g}}^- \exp \left[i \vec{k}_{\vec{g}}^- (\vec{r}_a - \vec{r}_0) \right] Y_{lm}^* (\hat{k}_{\vec{g}}^-) \right\}$$

2. DISPERSIÓN POR EL ÁTOMO ADSORBIDO

Una vez conocido el campo incidente dado por (5.4) interesa conocer el campo total dispersado por el átomo:

$$\varphi_S = \sum_{lm} B_{lm}^+ h_l^{(1)}(k |\vec{r} - \vec{r}_a|) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{r}_a) \tag{5.5}$$

con $h_l^{(1)}$ función de Hankel de orden l y primera clase. B^+ se puede expresar en función de la matriz de dispersión del cluster, S , y de la dispersión atómica, T_a , de modo análogo a como se planteó el problema de la dispersión entre dos átomos en el subapartado 4.1.2.

$$\begin{aligned}
B^+ &= B^- (T_a + T_a S T_a + T_a S T_a S T_a + \dots) \\
&= B^- T_a (1 - S T_a)^{-1}
\end{aligned} \tag{5.6}$$

El cálculo de S se encuentra descrito en [97, 98] y es la parte que requiere mayor tiempo de cálculo. Expresando (5.5) en forma de ondas planas queda:

$$\varphi_S = \frac{1}{|C \cdot N^2|} \sum_{\vec{k}_{\parallel} \vec{g}} \left\{ D_{a\vec{g}}^+ (\vec{k}_{\parallel}) \exp \left[i \vec{k}_{\vec{g}}^+ (\vec{r} - \vec{r}_0) \right] + D_{a\vec{g}}^- (\vec{k}_{\parallel}) \exp \left[i \vec{k}_{\vec{g}}^- (\vec{r} - \vec{r}_0) \right] \right\} \tag{5.7}$$

$$\text{con } \vec{k}_{\vec{g}}^{\pm} = (\vec{k}_{\parallel} + \vec{g}, k_{g\pm}^{\pm}), \quad k_{g\pm}^{\pm} = \pm \left(k^2 - |\vec{k}_{\parallel} + \vec{g}|^2 \right)^{\frac{1}{2}},$$

$$D_{a\vec{g}}^{\pm} = \sum_{lm} \frac{2\pi B_{lm}^+}{k \cdot k_{g\pm}^+} i^{-l} Y_{lm}(\hat{k}_{\vec{g}}^{\pm}) \exp \left[i \vec{k}_{\vec{g}}^{\pm} (\vec{r}_0 - \vec{r}_a) \right] \tag{5.8}$$

y $C \cdot N^2$ es el área de la superficie iluminada por el haz.

3. DISPERSIÓN FINAL ORIGINADA POR EL SUBSTRATO

El detector podrá recoger finalmente los electrones dispersados por el adsorbato como se indica en el paso anterior, y los que tras ser dispersados por el adsorbato sufren una última dispersión en el sustrato. La amplitud total dispersada será entonces:

$$D_{\vec{g}}^{-}(\vec{k}'_{\parallel}) = D_{a\vec{g}}^{-}(\vec{k}'_{\parallel}) + \sum_{\vec{g}'} r'_{\vec{g}\vec{g}'}(\vec{k}'_{\parallel}) D_{a\vec{g}'}^{+} \quad (5.9)$$

donde $r'_{\vec{g}\vec{g}'}$ es la matriz de reflexión para electrones con vector de onda paralelo a la superficie, \vec{k}'_{\parallel} . Por último la intensidad de electrones que emergen con vector de onda paralelo $\vec{k}'_{\parallel} + \vec{g}$ se puede describir como:

$$\frac{d^2 I(\vec{k}'_{\parallel} + \vec{g})}{d\Omega^2} = |D_{\vec{g}}^{-}(\vec{k}'_{\parallel})|^2 \left| \frac{k'_{g2}}{k_{0z}} \right| \frac{k^2 \cos \theta}{(2\pi)^2} n_a \quad (5.10)$$

Esta ecuación representa el número de electrones recogido por electrón incidente y estereoradián, donde n_a es la densidad de átomos (o moléculas) adsorbidos por unidad de superficie y θ es el ángulo polar con que los electrones son emitidos. La descripción del programa necesario para desarrollar los cálculos anteriores puede encontrarse en [87].

Otra forma de obtener teóricamente la distribución del fondo difuso elástico consiste en adoptar para la capa de adsorbato una celda primitiva unidad suficientemente extensa, de manera que sea posible definir en ella un conjunto denso de reflejos capaz de reproducir la variación de la intensidad difusa cuantitativamente. Este tratamiento requiere un número tal de reflejos de la superestructura que, por limitaciones computacionales, resulta imposible realizar un cálculo completamente dinámico. Afortunadamente la aproximación conocida por "beam set neglect method" [99] permite seleccionar un grupo limitado de dichos reflejos. Se ha demostrado además que tal aproximación es equivalente al método de cluster anteriormente descrito [88] y ambos se han aplicado en determinaciones estructurales por DLEED [39, 89, 94, 95, 100].

Los modelos de cálculo anteriores se encuentran limitados por la suposición de un sustrato perfectamente cristalino. Sin embargo de los análisis por LEED convencional de estructuras ordenadas se sabe que la adsorción puede modificar la cristalinidad ocasionando la

relajación y reconstrucción del sustrato como se ha visto en la $p(2 \times 2)$ -O/Ni(111), (Cap. 3). Dado que este fenómeno es debido al enlace químico local, puede tener lugar también en el caso de adsorción desordenada. Además si los átomos adsorbidos son ligeros la intensidad difusa puede proceder en gran parte de los átomos del sustrato que se hayan desplazado localmente, por este motivo es fundamental incluir tal contribución en el análisis teórico.

Esto se puede efectuar introduciendo el método "tensor LEED" [100, 101], ya que este permite obtener la dispersión originada por el sustrato localmente reconstruido a partir de la originada por el cristal ideal por medio de cálculo perturbativo siempre y cuando los desplazamientos atómicos sean inferiores a 0.5 Å. Hasta ahora tal aproximación se ha incluido en la determinación del scattering por el método de cluster [39, 100], aunque podría incluirse asimismo en el método de la celda unidad extensa [92].

5.2 COMPARACIÓN TEORÍA-EXPERIMENTO, FUNCIÓN Y

La teoría desarrollada para caracterizar la intensidad difusa elástica se ha restringido al caso de adsorción de un solo átomo de adsorbato sobre la superficie. Sin embargo para proceder a una detección experimental fiable del fondo difuso es necesaria la presencia de gran número de átomos. Con lo cual en la práctica existe interacción entre los átomos adsorbidos, interacción que no ha sido tenida en cuenta en la teoría anterior. (Bien se supone que los átomos se encuentran suficientemente alejados o que la naturaleza estadística de la distribución de los mismos promedia los efectos de dispersión múltiple.) Si todos los átomos de adsorbato se encuentran en posiciones equivalentes es posible eliminar tal problema comparando las funciones $Y(dI/dE)$ teóricas y experimentales en lugar de las intensidades difusas correspondientes; esto se puede justificar del modo siguiente: Incluso en el caso de que se produzca reconstrucción por parte del sustrato la distribución total de intensidad difusa elástica se puede expresar como

$$I(E, \vec{k}_{0\parallel}, \vec{k}'_{\parallel}) = I_0(E, \vec{k}_{0\parallel}, \vec{k}'_{\parallel}) S_a(\vec{k}_{0\parallel} - \vec{k}'_{\parallel}) \quad (5.11)$$

donde $I_0(E, \vec{k}_{0\parallel}, \vec{k}'_{\parallel})$ representa la intensidad difusa generada por un átomo de adsorbato y su cluster, y el factor de estructura $S_a(\vec{k}_{0\parallel} - \vec{k}'_{\parallel})$ describe la interferencia entre átomos adsorbidos correspondiente a una distribución determinada de los mismos, en ausencia de escalones o facetas, pues estos introducirían una dependencia con z en $S_a(\vec{k}_{0\parallel} - \vec{k}'_{\parallel})$. Para

posiciones equivalentes de los átomos de adsorbato sobre superficie, $S_a (\vec{k}_{0\parallel} - \vec{k}'_{\parallel})$ es independiente de la energía mientras $\Delta \vec{k}_{\parallel} = \vec{k}_{0\parallel} - \vec{k}'_{\parallel}$ sea fijo. Así pues basta introducir la derivada logarítmica de la intensidad $L = I'/I = I'_0/I_0$ con $I' = \partial I/\partial E$ y $\Delta \vec{k}_{\parallel} = \text{constante}$, para eliminar el factor de estructura. Esto supone que en los experimentos habrá que ejecutar la medida de la distribución de intensidad difusa a dos energías diferentes y próximas para poder caracterizar L :

$$L = \frac{dI_{\vec{k}_{\parallel}}}{I_{\vec{k}_{\parallel}} dE} = \frac{I_{\vec{k}_{\parallel}}(E + \Delta E) - I_{\vec{k}_{\parallel}}(E)}{I_{\vec{k}_{\parallel}} \cdot \Delta E} \quad (5.12)$$

Donde el mapa de intensidades de la energía superior ha de ser extendido a la escala de \vec{k}_{\parallel} correspondiente a la energía inferior de manera que la derivada se realice efectivamente al mismo valor de \vec{k}_{\parallel} . El valor de I en el denominador se estima entonces a partir del promedio de las dos intensidades en cada punto del espacio recíproco. No obstante si I toma valores bajos, errores de medida podrían conducir a un valor extremadamente alto de L , por ello se prefiere operar con la función $Y(L)$ definida a continuación:

$$Y \equiv \frac{L}{1 + (LV_{oi})^2} \quad (5.13)$$

Esta función adquiere valores limitados entre $Y_{max} = Y(L_{max} = 1/V_{oi}) = 1/(2V_{oi})$ e $Y_{min} = Y(L_{min} = -1/V_{oi}) = -1/(2V_{oi})$ siendo V_{oi} la parte imaginaria del potencial interno, que recoge la atenuación de los electrones (Cap. 4). Ambos márgenes de variación se han elegido atendiendo al siguiente razonamiento: De la experiencia en LEED convencional se sabe que el ancho en energía de un máximo de difracción es $2V_{oi}$, así por ejemplo para energías inferiores a 100 eV un valor aproximado de $V_{oi} = 4$ eV reproduce tal ancho con bastante exactitud. Suponiendo un máximo de difracción triangular su pendiente estaría dada por $dI/dE = I_{pico}/(2V_{oi})$ que conduce a un valor de la derivada logarítmica $L = (1/I_{pico})(dI/dE) = 1/(2V_{oi})$. Así pues la función $Y(L)$ se ha definido de modo que la derivada logarítmica pueda adquirir como máximo un valor doble, lo que parece físicamente razonable.

En resumen el uso de $Y(dI/dE)$ en lugar de las intensidades permite comparar datos experimentales y teóricos sin tener en cuenta los procesos de interferencia entre los propios átomos de adsorbato. Este procedimiento ha sido aplicado hasta ahora en todos los análisis estructurales realizados por medio de DLEED, aunque desde un punto de vista teórico se ha tratado directamente el problema de interacción entre átomos de adsorbato [102]. En cualquier caso la utilización de las funciones $Y(dI/dE)$ es solo posible si la dispersión

múltiple entre átomos adsorbidos es débil, requisito que se cumple exclusivamente para cubrimientos muy bajos ($\leq \frac{1}{2}$ monocapa).

Por otra parte, en la teoría no se ha tenido en cuenta que la interacción de los electrones incidentes con los fonones de la superficie puede influir sobre el fondo difuso de origen quasi-elástico. Esta posible influencia es debida a que en una óptica convencional de LEED el potencial supresor es unos pocos voltios, entre un 10% y un 15%, inferior a la d.d.p. correspondiente a la energía incidente, es decir, los electrones dispersados quasi-elásticamente por fonones no son filtrados y se superponen al fondo difuso estrictamente elástico. Afortunadamente se ha demostrado experimental [103] y teóricamente [104] que a bajos cubrimientos la contribución de los fonones procede prácticamente de los fonones del sustrato. Por ello puede ser eliminada mediante la substracción de la distribución de intensidad difusa ocasionada por la superficie limpia respecto de la correspondiente a la superficie cubierta. Aunque este procedimiento no siempre es imprescindible como se ha visto teóricamente para el sistema O/W(100) [104]. Un razonamiento análogo es aplicable al efecto ocasionado por los defectos presentes en la superficie limpia. Sin embargo conviene señalar que dicha substracción a bajo cubrimiento es equivalente a la derivada de la intensidad respecto del mismo, es decir, al determinar L en realidad se está operando con $d^2I/(I_E^2 dE d\Theta)$. Dado que el uso de derivadas aumenta considerablemente la influencia del ruido, las medidas deberán ofrecer una alta relación señal/ruido. Así pues es necesario medir por separado ambas distribuciones de intensidad, la de la superficie con cubrimiento y la de la superficie limpia, para cada una de las dos energías que requiere la obtención de la derivada logarítmica. Por consiguiente el cálculo de una función Y exige experimentalmente la medida de cuatro distribuciones de intensidad.

Una vez que se dispone de las funciones Y experimentales, el método de caracterizar la estructura local de adsorción es muy semejante al que se utiliza en LEED convencional: Las funciones Y teóricas se calculan para un modelo estructural posible y se comparan con las experimentales mediante factores- R . Los parámetros estructurales son entonces variados hasta que se alcanza un valor mínimo de R ,

$$R = \frac{\sum (Y_{exp} - Y_{Th})^2}{\sum (Y_{exp}^2 + Y_{Th}^2)} \quad (5.14)$$

donde los sumatorios se extienden sobre todos los puntos del espacio recíproco medidos, es decir, sobre todas las componentes de \vec{k}_{\parallel} . Es evidente que R coincide con la desviación

cuadrática media entre las funciones Y y se corresponde con el factor R_p de Pendry descrito en el capítulo 4.

De las determinaciones estructurales llevadas a cabo por medio de LEED convencional se sabe que cuanto mayores sean el número de reflejos considerado y el rango de energías, más fiable es la caracterización de una estructura. Sin embargo se ignora cómo de grande exactamente ha de ser la base de datos para aceptar con certeza un análisis estructural. Este mismo problema se plantea en DLEED, donde la base de datos está constituida por la extensión de espacio recíproco medida y por el número de energías para las cuales se calculan las funciones Y .

5.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL EN DLEED

La detección del fondo difuso impone unas exigencias experimentales diferentes a las que plantea la toma de datos $I(E)$ en LEED convencional. Por una parte, dado que la medida de la distribución de intensidad difusa se efectúa a energía constante no es necesario un proceso de seguimiento de los reflejos; sin embargo esta ventaja es sobrecompensada por la necesidad de alta resolución en el espacio recíproco, ya que se desea medir la distribución de intensidad en las dos primeras zonas de Brillouin. Por otra parte la intensidad difusa es tenue debido a dos causas: una es el bajo cubrimiento y otra consiste en que la intensidad, que en los experimentos de LEED convencional se concentra en los puntos de difracción de Bragg, se extiende ahora por todo el espacio recíproco. Además la toma de imágenes del fondo difuso ha de ser rápida, pues la adsorción de gas residual, incluso en pequeñas dosis, origina un aumento de la intensidad difusa. Por último como se ha comentado en el apartado anterior la obtención de las funciones Y requiere que las medidas presenten una alta relación señal/ruido. En resumen la toma de datos en DLEED exige alta resolución, ha de ser muy sensible, rápida y ofrecer una relación señal/ruido considerable. En los subapartados siguientes se describen las condiciones experimentales que posibilitan la verificación de tales requisitos y el tratamiento de datos para el caso particular del sistema de adsorción desordenada O/Ni(111). La descripción de otros dos equipos experimentales, diferentes al aquí utilizado capacitados para la detección de intensidades difusas puede encontrarse en [94, 95].

5.3.1 CONDICIONES INICIALES DEL SISTEMA

Las condiciones iniciales del equipo, previas a la toma de imágenes de la distribución de intensidad difusa del sistema de adsorción desordenada O/Ni(111), son análogas a las indicadas en el subapartado 4.2.1 para la medida de espectros $I(E)$. Es conveniente, no obstante, hacer las siguientes indicaciones:

- En este tipo de experimentos es especialmente importante partir de una presión base muy baja $\approx 10^{-11}$ mbar, pues la adsorción de gas residual durante la toma de imágenes puede modificar notoriamente el fondo difuso.
- Asimismo es fundamental realizar las medidas a bajas temperaturas. $T \approx 80$ K, para reducir al máximo la influencia del fondo difuso inelástico que se superpone al de origen elástico y solo puede ser eliminado por sustracción. Además las bajas temperaturas son responsables de que se produzca adsorción desordenada.
- Dado que se pretende determinar la distribución de intensidad difusa en las dos primeras zonas de Brillouin y estas abarcan por completo la pantalla sólo a energías inferiores a 100 eV, basta conseguir el enfoque del haz de electrones entre 50 eV y 150 eV, en este caso.
- Sin embargo la condición de enfoque ha de ser compatible con una alta intensidad emitida $I_0 \approx 5 \mu\text{A}$, este punto es de vital importancia pues cuanto mayor sea I_0 más sensible será la medida a la variación del fondo difuso. Con la misma finalidad, en los experimentos de DLEED la d.d.p. de la pantalla ha sido alta, de 5 kV, y la amplificación lineal introducida por la cámara se ha elegido del 80%. En caso de que el sistema bajo estudio pueda ser afectado por el haz de electrones, habrá que considerar en qué medida influye la dosis administrada sobre las moléculas de adsorbato. Así, por ejemplo, para un promedio de 100 imágenes (20 ms/imagen) el tiempo de medida es de 2 s, si $I_0 \approx 5 \mu\text{A}$ se alcanza una dosis de $10 \mu\text{C}$ que incide sobre un cubrimiento del orden de $\Theta \approx 0.2$ o menor. Esto supone una dosis local menor de $2 \mu\text{C}$ que es inferior al valor crítico, incluso para adsorbatos tan sensibles como el C_2H_4 [5, 105].
- Entre los parámetros de ajuste de la óptica de LEED es interesante destacar el potencial supresor. Como ha sido comentado en el apartado 5.2, una óptica de LEED standard

no puede discernir entre las contribuciones correspondientes a electrones dispersados elásticamente y aquellas debidas a los dispersados quasi-elásticamente por fonones; pues el potencial supresor ha de ser seleccionado unos voltios por debajo de la d.d.p. correspondiente a la energía incidente para permitir una transmisión óptima de los electrones elásticamente dispersados. La influencia que la elección de un determinado potencial supresor origina sobre las funciones Y ha sido estudiada experimentalmente por Starke et al. [106]. De tal análisis se concluye que un aumento de la diferencia entre la energía primaria del haz y el potencial supresor, dentro de un rango $E_p - E_s \approx E_p/10$, conduce a un aumento del fondo que se superpone a la intensidad difusa, pero cuya variación en el espacio recíproco permanece prácticamente inalterada. Por consiguiente, para cubrimientos bajos, basta substraer a la distribución de intensidad de la superficie cubierta, aquella correspondiente al fondo de la superficie limpia, sin que las funciones Y se vean afectadas por uno u otro potencial supresor. Sólo en caso de que la energía primaria y el potencial supresor sean muy próximos $E_p \approx E_s$ la detección de electrones dispersados elásticamente decrece notoriamente obteniéndose funciones Y cuya desviación standard respecto de las correctas alcanza $R = 0.87$. Por ello se recomiendan para el potencial supresor valores típicos de una óptica de LEED convencional $E_p - E_s \approx E_p/10$, debiéndose evitar su excesiva proximidad al valor de la energía primaria.

- La toma de imágenes de la distribución de intensidad difusa se ha realizado a incidencia normal, pues esto permite hacer uso de la simetría para mejorar los resultados de modo análogo a los promedios realizados sobre los distintos reflejos equivalentes en las medidas $I(E)$. El ajuste y control de la incidencia normal se efectúan de acuerdo con lo descrito en el subapartado 4.2.1.

Se ha señalado con anterioridad la necesidad de alta resolución en la medida de intensidades difusas respecto de \vec{k}_{\parallel} . Debido a las características que ofrece la toma de imágenes por medio del equipo AUTOLEED (Subap. 2.3.5) tal resolución es de $\Delta k_{\parallel} \approx k_{10}/100$, para una imagen de 200×200 pixels. Resolución que es suficiente pues el recorrido libre medio, λ_{in} , del orden de 10 \AA (menor de 5 constantes de red) impide una variación superior de la intensidad difusa con \vec{k}_{\parallel} [22]. En el caso aquí analizado se han tomado imágenes de 256×256 pixels, que han sido posteriormente comprimidas a 128×128 pixels.

Por último la rapidez requerida en la toma de datos es asimismo alcanzada por el equipo AUTOLEED, que permite la medida de una imagen completa de la pantalla en 20 ms. Además para conseguir una máxima relación señal/ruido, imprescindible para obtener correctamente la derivada logarítmica, el equipo hace factible la recolección sucesiva de un número elevado de imágenes que puede ser promediado en tiempo real (Subap. 2.3.5). De tal manera que en una imagen tomada 1024 veces se invierten 20 s. El número de imágenes se selecciona a voluntad, siendo recomendable medir como mínimo del orden de 128 imágenes por distribución de fondo difuso [106]. En los experimentos de adsorción de Oxígeno sobre Ni(111) descritos a continuación el número de imágenes recogidas por distribución de fondo difuso ha sido 1024, que es posible en este caso pues la adsorción de Oxígeno sobre Níquel no se ve especialmente afectada por el haz de electrones. Sin embargo no hay gran diferencia entre los resultados obtenidos para 128 y 1024 promedios, y una posterior mejora de los mismos se consigue mediante suavizado.

En resumen bajo las condiciones anteriores y gracias a las características particulares del equipo de toma de datos, se consigue baja influencia en las medidas por parte de la adsorción de gas residual, alta sensibilidad, alta resolución en k_{\parallel} y una buena relación señal/ruido. En el subapartado siguiente se especifica la forma de llevar a cabo los experimentos y el tratamiento de los datos para obtener las funciones Y .

5.3.2 TOMA DE IMÁGENES DEL FONDO DIFUSO Y SU TRATAMIENTO

Por los motivos señalados al comienzo del capítulo interesa determinar la distribución de intensidad difusa elástica correspondiente a la adsorción desordenada de Oxígeno sobre Ni(111). Como se ha explicado en 5.2, la imposibilidad de confrontar directamente las intensidades difusas teóricas y experimentales, exige el cálculo y la comparación de las respectivas funciones Y , por ello concentraremos nuestra atención en determinar las funciones Y experimentales. Cada función Y requiere la medida de cuatro distribuciones de intensidad difusa, es decir, de cuatro imágenes del fondo difuso. Dos de ellas correspondientes a sendas energías sucesivas separadas ΔE , destinadas a la obtención de la derivada logarítmica L , y las otras dos son las distribuciones de intensidad difusa correspondientes a la superficie limpia a cada una de las energías anteriores. La finalidad de estas dos últimas distribuciones es, mediante sustracción, eliminar la influencia del fondo difuso inelástico.

MEDIDAS DEL FONDO DIFUSO

Dado que se pretende medir el fondo difuso comprendido en las dos primeras zonas de Brillouin, "hexágono" cuyos vértices son los reflejos (10) y los (01), y esta región abarca por completo la pantalla a energías entre 60 eV y 100 eV, este ha sido el rango elegido para llevar a cabo la toma de imágenes. Sin embargo se plantea la cuestión de cuál es el valor ΔE más indicado para posteriormente obtener la derivada logarítmica. Obviamente ΔE ha de ser suficientemente pequeño de modo que el cálculo de la derivada sea correcto. Sin embargo valores demasiado bajos ocasionan problemas en la detección experimental pues en tal caso ambas distribuciones son tan próximas que es difícil medir su diferencia con fiabilidad. Afortunadamente de la experiencia en LEED convencional se sabe que las intensidades varían con la energía en una escala de $\Delta E \approx V_{01}$, por ello se ha seleccionado tal valor. Como a energías inferiores a 100 eV el potencial V_{01} es del orden de 4 eV, la separación en energías de ambas distribuciones de intensidad difusa para construir la derivada logarítmica se ha elegido asimismo de 4 eV. En la obtención teórica de la función Y ha de ser considerado naturalmente el mismo valor para ΔE . Starke et al. han realizado un estudio de la dependencia de las funciones Y respecto del ΔE seleccionado, en el caso de la adsorción desordenada de Oxígeno sobre Ni(111). De tal análisis se observa que para un valor de ΔE de hasta 2 eV, inferior a V_{01} , las funciones Y se alejan muy poco de las "correctas", sin embargo para valores superiores a 6 eV las funciones Y obtenidas sí presentan diferencias reflejadas en un $R = 0.18$ [106].

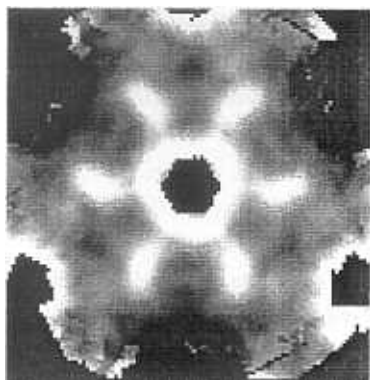
Bajo las condiciones descritas en 4.2.1 y completadas en 5.3.1, y una vez seleccionados el rango de energías y el valor de ΔE , se ha procedido a medir el fondo difuso de la superficie Ni(111) limpia a $T \approx 80$ K para las siguientes energías: $E(\text{eV}) = 60, 64, 68, 72, 76, 80, 84, 88, 92, 96$ y 100; obsérvese que $\Delta E = 4$ eV. Simultáneamente a la medida de cada distribución de intensidad difusa que dura 20 s (pues se promedian 1024 imágenes) I_0 ha de permanecer constante, aunque se produzcan ligeras variaciones de una energía a otra. Asimismo, para evitar perturbaciones en las medidas, es conveniente que la bomba de Titanio y el Bayard-Alpert se mantengan apagados. Tras almacenar las once distribuciones de intensidad difusa anteriores, se introduce Oxígeno en el sistema equivalente a $\Theta \approx \frac{1}{8}$ de monocapa. (aproximadamente un 50% de la cantidad necesaria para obtener la $p(2 \times 2)$) con la muestra en frío, $T \approx 80$ K, lo que conduce a una adsorción desordenada. Un cubrimiento tan bajo permite despreciar en la teoría el scattering múltiple entre los átomos de adsorbato. Alcanzada nuevamente la presión base, unos 10 min después de la introducción de Oxígeno,

(para minimizar la adsorción de gas residual durante el resto del experimento), se realizan las medidas del fondo difuso de la superficie con cubrimiento a las energías enumeradas anteriormente, teniendo presente que I_0 ha de coincidir con la correspondiente a la superficie limpia para cada energía.

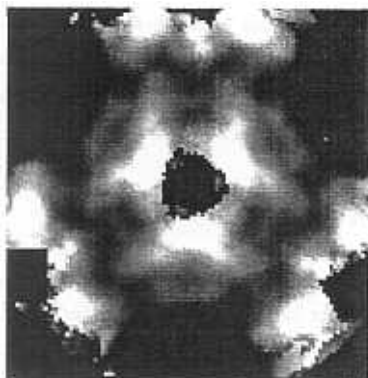
TRATAMIENTO DE LOS DATOS

A partir de estas once distribuciones de intensidad difusa se podrán obtener diez funciones Y , (una por cada pareja de energías). Pero antes de efectuar el cálculo de las funciones Y experimentales es necesario un tratamiento de los datos, según se indica a continuación:

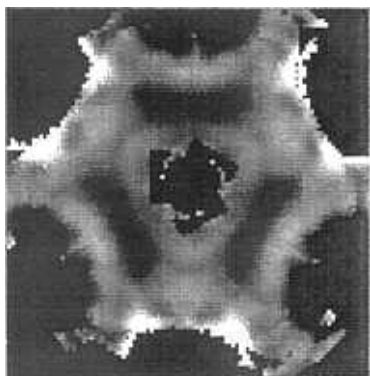
- A cada energía, E_i , de las anteriores se realiza la sustracción, $I_c(E_i) - I_l(E_i)$, de la superficie limpia a la cubierta. Con ello se consigue eliminar la influencia del fondo difuso inelástico, (sólo en caso de bajos cubrimientos).
- Posteriormente las regiones de la imagen que abarcan los reflejos del sustrato y la sombra del cañón son puestas a cero y al calcular la derivada logarítmica no son tenidas en cuenta.
- A continuación se efectúa un promedio de los tres sectores equivalentes en que puede ser dividida la imagen, según se muestra en el hexágono de la figura 5.2. (La región tapada por el cañón de electrones se promedia sólo dos veces.) Este promedio al igual que el que se realiza sobre espectros $I(E)$ de reflejos equivalentes contribuye a corregir los efectos de ligeras desviaciones respecto de la incidencia normal.
- Tras el promedio se llevan a cabo varios (3) suavizados (en 2 dimensiones), que consideran cada punto de intensidad y sus cuatro vecinos más próximos. Tanto los promedios como los suavizados evitan las discontinuidades en la derivada logarítmica, L .
- Como es bien sabido un aumento en la energía primaria conlleva un movimiento de los reflejos hacia el (00) de modo que la distancia entre unos y otros disminuye. Con el fin de que el cálculo de la derivada logarítmica sea efectivamente a k_{\parallel} constante, es necesario "dilatarse", en el espacio recíproco, el área de las dos primeras zonas de Brillouin correspondientes a la energía superior del cálculo de L . Pues tal área ha de coincidir con la correspondiente a la energía inferior de dicho cálculo, de modo que ambas escalas en k_{\parallel} sean idénticas.



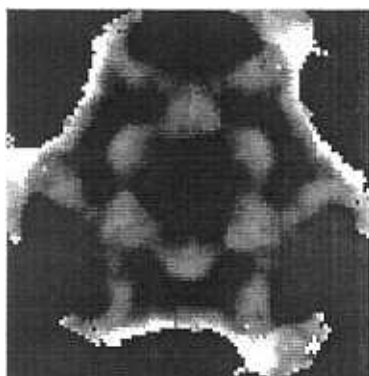
Y₆₀₋₆₄



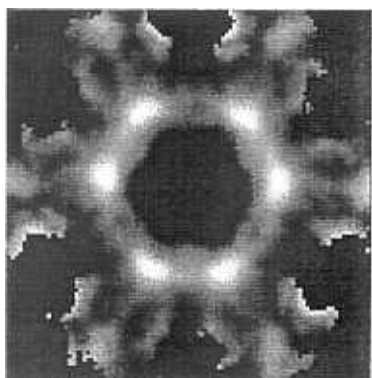
Y₆₄₋₆₈



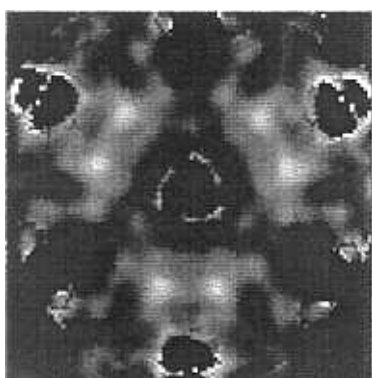
Y₆₈₋₇₂



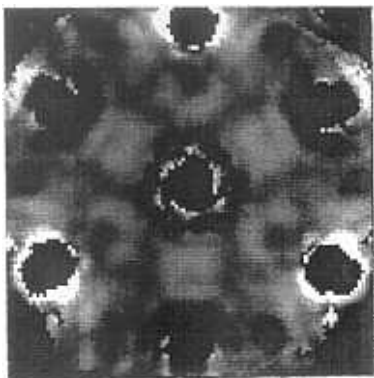
Y₇₂₋₇₆



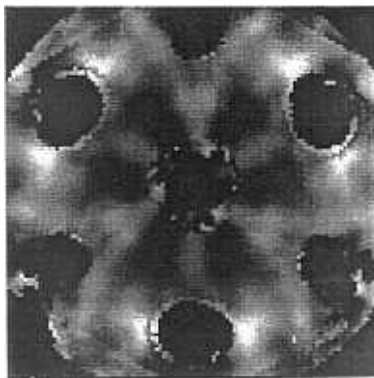
Y₇₆₋₈₀



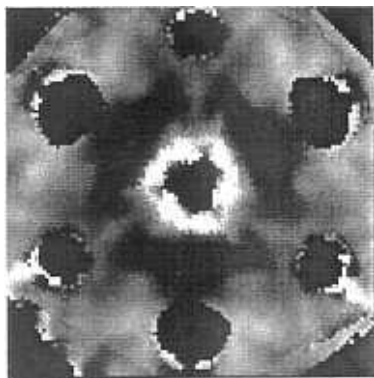
Y₈₀₋₈₄



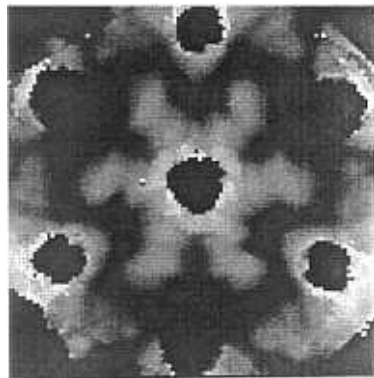
Y_{84-88}



Y_{88-92}



Y_{92-96}



Y_{96-100}

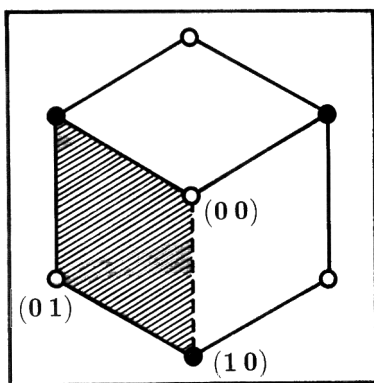


Figura 5.2:

Representación de funciones $Y_{E-(E+\Delta E)}$ con $E = 60, 64 \dots 96$ eV y $\Delta E = 4$ eV. Vista superior en escala lineal de grises (blanco \equiv max, negro \equiv min), tras realizar un promedio de los tres sectores representados en el esquema.

FUNCIONES $Y(L)$ EXPERIMENTALES

Una vez ejecutadas las operaciones anteriores, se procede al cálculo de L según describe en la fórmula (5.12). Así para el caso particular de las distribuciones de intensidad difusa medidas a 60 eV y 64 eV se tiene

$$L = \frac{d\hat{I}_{k_{\parallel}}}{\hat{I}_{k_{\parallel}} dE} = \frac{\hat{I}_{k_{\parallel}}(64) - \hat{I}_{k_{\parallel}}(60)}{\frac{1}{2} [\hat{I}_{k_{\parallel}}(64) + \hat{I}_{k_{\parallel}}(60)]} \cdot 1, \quad \text{con } \Delta E \pm V_m = 4 \text{ eV} \quad (5.15)$$

donde $\hat{I}_{k_{\parallel}}$ representa la distribución de intensidad difusa tras la sustracción de la imagen de la superficie limpia. Esta función L se sustituye en Y , dada por (5.13), con lo que se vuelve a obtener una función bidimensional en k_{\parallel} cuyos valores máximo y mínimo no sobrepasan $1/(2V_m)$ y $-1/(2V_m)$ respectivamente, según se ha descrito en el apartado 5.2. Como resultado de estas operaciones se han obtenido para las once distribuciones de intensidad anteriormente medidas diez funciones Y , representadas en la figura 5.2 con una escala lineal de grises (blanco \equiv max, negro \equiv min) de la que se ha modificado arbitrariamente el contraste para resaltar la simetría y las modulaciones de las funciones. Las 6 "manchas" laterales que marcan la periferia de un hexágono corresponden a los reflejos (10) y (01) que han sido eliminados y la mancha central corresponde al cañón de electrones que oculta al reflejo (00). Como se puede observar todas las funciones ofrecen al menos una simetría pm . Asimismo se puede apreciar una fuerte dependencia de las funciones Y con la energía. Esta es una característica muy importante desde un punto de vista informativo, pues en una caracterización estructural implica poder disponer de varios grupos distintos de datos; a diferencia de las técnicas EXAFS o XANES, donde solo es posible recoger un grupo de datos (o a lo sumo tres si se dispone de polarizaciones diferentes). En la figura 5.3 están representados tridimensionalmente los sectores correspondientes a las funciones Y de la figura 5.2 tal y como son comparados con los respectivos teóricos. La línea superior corresponde a $1/(2V_m)$ y la inferior a $-1/(2V_m)$. Finalmente hay que hacer mención de la fiabilidad de las funciones Y aquí obtenidas: Se han realizado 5 grupos independientes de medidas y las funciones Y presentan entre sí desviaciones standard de como máximo $R \approx 0.1$. Asimismo se ha comprobado la simetría en los tres sectores de cada función Y : simetría que se refleja en valores de R , entre los sectores, inferiores siempre a 0.05. (Por experiencia es recomendable descartar las medidas que en el test de simetría conduzcan a valores de R superiores a 0.1.) Desgraciadamente no existen otras comprobaciones que permitan verificar la fiabilidad de estas funciones, al igual que ocurre en LEED convencional con los espectros $I(E)$.

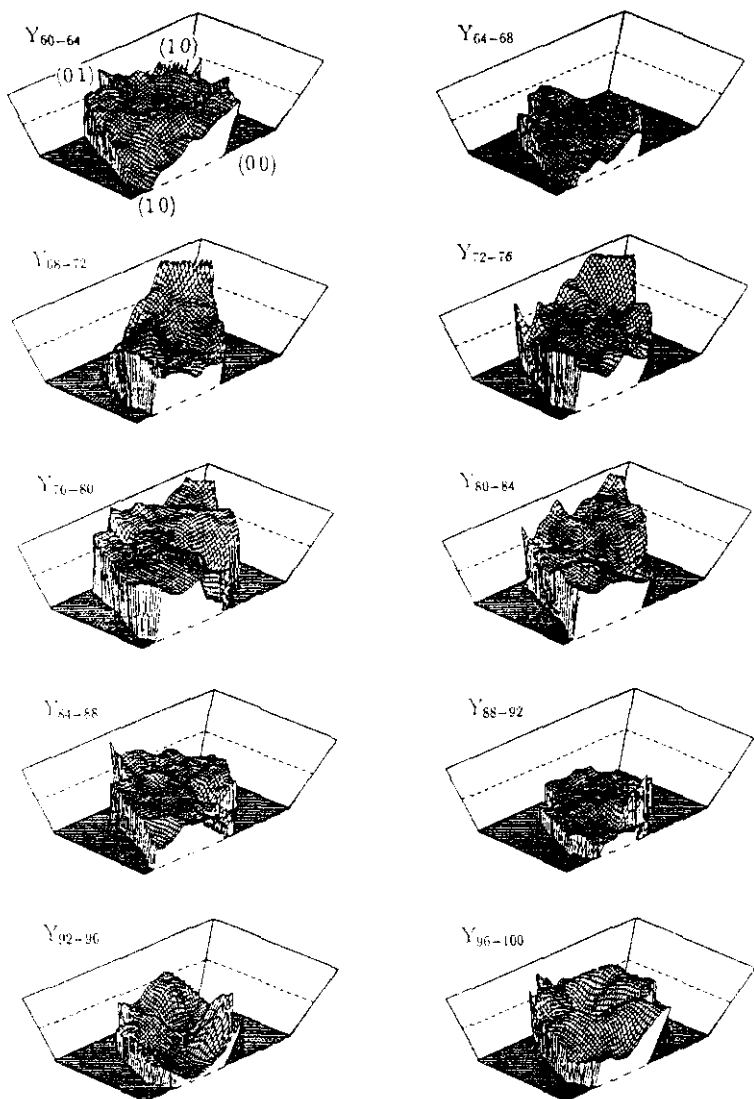


Figura 5.3: Representación tridimensional de las funciones $Y_{E-(E+\Delta E)}$ ($E = 60 \dots 96$ eV, $\Delta E = 4$ eV) para el sector marcado en el esquema de la figura 5.2. La línea superior corresponde a $Y' = 1/(2V_{\alpha})$, la inferior a $Y' = -1/(2V_{\alpha})$ y la intermedia de puntos a $Y' = 0$.

5.3.3 CONCLUSIONES DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

De los análisis estructurales realizados para la $p(2 \times 2)$ y para la $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, parece clara una dependencia directa entre el cubrimiento y la posibilidad de reconstrucción por parte del sustrato, inducida por la adsorción del Oxígeno. Así a bajos cubrimientos se ve favorecida la reconstrucción, mientras que un cubrimiento de $\Theta = \frac{1}{3}$ de monocapa, correspondiente a la $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ para el cual todos los átomos de Níquel del sustrato se encuentran correlacionados con el Oxígeno, inhibe la reconstrucción. Por ser la formación de enlaces un fenómeno local se puede pensar que algo semejante debe ocurrir en la adsorción desordenada de Oxígeno sobre Ni(111). Dado que en este caso la adsorción se ha limitado a $\frac{1}{8}$ de monocapa parece muy posible que se produzca reconstrucción por parte del sustrato. Hecho que ya ha sido observado para la adsorción de Azufre y Oxígeno sobre la superficie (100) del Níquel, también a bajo cubrimiento [25]. Esta idea que aquí se propone está apoyada desde un punto de vista experimental en la nitidez y alta modulación de las distribuciones de intensidad difusa reflejadas en las marcadas oscilaciones que presentan las funciones Y . Pues parece improbable que tales efectos sean sólo debidos a los átomos de adsorbato y se especula la contribución por parte de los átomos de sustrato que tomen parte en la reconstrucción. No obstante se requiere un detallado análisis teórico para asegurar si existe reconstrucción y en tal caso en qué proporción. Otro aspecto que debe ser comprobado teóricamente es si el Oxígeno se coloca en posición "hollow", como en las fases ordenadas, o si por el contrario aparece desplazado hacia una posición "bridge", entre dos átomos de Níquel. (una posición "top" sobre un átomo de Níquel queda en principio descartada a la vista de los resultados obtenidos para la $p(2 \times 2)$ y la $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$). Además deberá concretarse si, como es de esperar, tal posición "hollow" es fcc al igual que en las fases ordenadas.

6 HOLOGRAFÍA Y LEED DIFUSO

En los dos capítulos anteriores se ha descrito la metodología "prueba-error" de las técnicas *indirectas* LEED y DLEED para la caracterización cristalográfica de superficies. Especial interés se ha puesto en señalar la complejidad de los cálculos necesarios en el desarrollo de un análisis estructural, que está correlacionada con un elevado tiempo de computación. Naturalmente el tiempo de cálculo aumenta con el número de estructuras propuestas, de ahí que tal número deba ser previamente reducido en base a resultados obtenidos mediante otras técnicas de análisis. Por tales motivos constantes esfuerzos han sido realizados en Física de Superficies con el fin de caracterizar de forma *directa* la disposición geométrica de los átomos en una superficie. Prueba de ello es el enorme interés que ha suscitado la posibilidad de interpretar diferentes tipos de diagramas de difracción de una superficie como hologramas de la misma [1 - 3]. Pues como se verá en el apartado 6.1, basta en principio efectuar una transformada de Fourier, corregida en fase, del holograma, para obtener una imagen real de la superficie. La importancia que esta audaz interpretación ha adquirido en los dos últimos años, se refleja en el gran número de trabajos relevantes efectuados al respecto en tan breve periodo de tiempo. Dentro de las investigaciones experimentales que *confirman esta predicción* cabe mencionar las correspondientes al análisis de diagramas de difracción de "líneas de Kikuchi" de la superficie de Cu(100), y de diagramas de difracción de electrones Auger de las superficies Cu(100) y Cu(111) [107 - 109], y las relativas a los diagramas de LEED difuso y convencional del sistema O/Ni(100) [110, 111]. Asimismo, tras el método propuesto por Barton [2] para la reconstrucción del holograma, continuas mejoras teóricas han sido previstas en el tratamiento e interpretación de los datos experimentales, es oportuno destacar los trabajos de Tong et al. [112 - 114], de Tonner et al. [115 - 117] y de Fadley et al. [118].

La finalidad de este capítulo es, por una parte, exponer los principios teóricos en que se fundamenta esta nueva idea en el caso particular de la interpretación de diagramas de LEED difuso y, por otra, ofrecer las bases experimentales que la corroboran y simultáneamente la limitan. Para alcanzar el segundo objetivo se han realizado medidas del fondo difuso a altas energías del sistema de adsorción desordenada de Oxígeno sobre la superficie (100) del Níquel como se verá en los apartados 6.2 y 6.3.

6.1 PRINCIPIOS DE “HOLOGRAFÍA CRISTALOGRÁFICA”

La intención de Gabor al introducir el concepto de la holografía, era mejorar las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica, evitando el uso de lentes y con ello la aberración esférica [119, 120]. Unos 40 años han sido necesarios para que la microscopía se aproxime a la resolución atómica soñada por Gabor, gracias a una versión moderna del experimento propuesto por él [121]. El mayor problema que plantea el método de Gabor en la realización de la holografía electrónica, es la necesidad de un haz de referencia, externo y a una distancia macroscópica del objeto, que sea *coherente*. Este hecho impone elevados requisitos en la implementación experimental de fuentes de electrones, que comienzan a ser alcanzados en la actualidad [122].

Una forma de abordar tal dificultad consiste en considerar como fuentes de electrones a los propios átomos que se encuentran en el interior del material. Estos, bajo condiciones que se verán en los próximos subapartados, son capaces de generar un holograma de su entorno a partir del cual puede ser reconstruida una imagen tridimensional. La primera aplicación conocida de tales fuentes localizadas, efectuada por Bartell y Ritz [123], se basa en la dispersión que sufren los electrones en núcleos de gases raros y proporciona una imagen de la nube electrónica que rodea a dichos núcleos. Por otra parte, la idea propuesta por Szöke sugiriendo que fuentes localizadas de electrones en el interior del sólido pueden ser utilizadas para obtener una imagen tridimensional del entorno de los mismos [1], ha sido demostrada teóricamente por Barton para el caso de fotoelectrones generados en átomos adsorbidos sobre una superficie cristalina [2]. Y posteriormente Saldin y de Andrés han ampliado la interpretación de Barton, del diagrama de difracción de fotoelectrones, al diagrama de difracción del fondo difuso elástico, DLEED, [3].

Antes de analizar los fundamentos de la “interpretación holográfica” del diagrama de LEED difuso es conveniente recordar algunos principios de holografía óptica, a lo que se ha dedicado el siguiente subapartado.

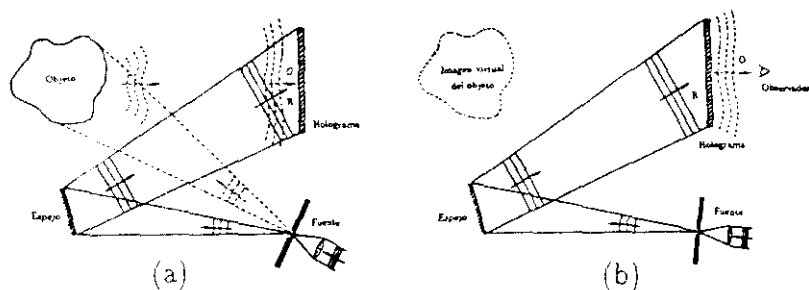


Figura 6.1: Representación esquemática de la obtención (a) y de la reconstrucción (b) de un holograma.

6.1.1 HOLOGRAMA ÓPTICO

El hecho de que la holografía óptica haya experimentado una evolución mucho más rápida que la holografía con electrones, radica precisamente en la existencia de fuentes coherentes de luz suficientemente intensas desde principios de los años 60, los láseres. Gracias a lo cual Leith y Upatnieks consiguieron los primeros frutos en este campo [124] e hicieron revivir el interés por la holografía que había quedado abandonada.

En la figura 6.1 se muestra una representación esquemática de la obtención de un holograma y la forma de llevar a cabo la reconstrucción. Una onda monocromática R , "onda de referencia" se hace incidir sobre un objeto del cual se desea obtener una imagen tridimensional. La onda dispersada por el mismo, "onda objeto", O , que contiene en su fase la información sobre la distribución espacial del objeto se hace entonces interferir con la onda, R , de tal manera que la superposición de ambas sobre una placa fotosensible, da lugar a un *diagrama de interferencia*, el *holograma*. Dado que ambas ondas son coherentes su superposición se describe por la adición de las amplitudes respectivas y la intensidad registrada por la placa se puede describir como:

$$I = |R + O|^2 = RR^* + RO^* + OR^* + OO^* \quad (6.1)$$

Distribución de intensidad recogida en el holograma, donde $RR^* = I_R$ es la intensidad de la onda de referencia, $OO^* = I_O$ es la intensidad de la onda objeto y los términos RO^* y OR^*

contienen la información sobre la fase. Tradicionalmente la forma de recuperar la imagen tridimensional del objeto a partir del holograma, consiste en iluminar este último con la onda R de características idénticas a aquella con la que fue grabado, de modo que la luz transmitida através del mismo es:

$$T = RI = R(I_R + I_O) + RRO^* + I_R O \quad (6.2)$$

Donde el primer término representa una intensidad no modulada que pasa através de la placa sin ser modificada salvo por atenuación, el segundo término consta de una modulación complicada del haz incidente ocasionada por la conjugada de la onda objeto y, por último, el tercer término consiste en una modulación de la intensidad de referencia debido a la fase de la onda objeto, y es en realidad una reconstrucción de la onda reflejada por el objeto. Es decir, si la placa tras su procesado es iluminada por la onda de referencia del mismo modo que como se hizo durante su grabación, la luz transmitida contendrá la información sobre la distribución espacial del objeto y originará una "imagen virtual" del mismo según se muestra en la figura 6.1b, detrás del holograma. Si se mira entonces através de la placa, parece como si el objeto estuviera tras ella.

Si el holograma es reconstruido mediante la conjugada de la onda de referencia, es decir, si es iluminado por la cara opuesta se tiene en lugar de (6.2) la siguiente ecuación:

$$\hat{T} = R^* I = R^* (I_R + I_O) + I_R O^* + R^* R^* O \quad (6.3)$$

Donde el segundo término es el responsable de la formación de una "imagen real" delante del holograma. Dicha imagen es pseudoscópica: la parte del objeto más alejada del observador en la grabación aparece ahora más próxima, es decir, la imagen del objeto se aprecia perturbada, con los planos posteriores superpuestos delante. Esta imagen se conoce en términos holográficos como "twin image".

En este razonamiento simplificado se han evitado consideraciones sobre la posible no linealidad de la placa y otros problemas técnicos que surgen en la práctica. Asimismo por simplicidad se ha hablado de "onda de referencia" y "onda objeto" cuando en realidad se trata de frentes de ondas.

El caso más sencillo de holograma consiste en aquel formado a partir de la interferencia de la luz procedente de una fuente puntual y la reflejada por un objeto minúsculo, dispersor

isótopo, que es iluminado por dicha fuente. La onda así dispersada, onda objeto, se puede describir mediante un factor de dispersión complejo $f = |f| \exp(i\delta)$. El diagrama de interferencia recogido entonces por una pantalla esférica situada a gran distancia de la fuente y del objeto será simétrico respecto del eje que une ambos (denominado eje principal). Y la variación de la intensidad sobre la pantalla dependerá exclusivamente del ángulo polar entorno de tal eje:

$$H(\theta) = 1 + \frac{|f|^2}{r_0^2} + 2 \frac{|f|}{r_0} \cos[kr_0(1 - \cos \theta) + \delta] \quad (6.4)$$

donde r_0 es la distancia de la fuente al objeto y θ es el ángulo polar medido desde el eje. El argumento contenido en el coseno resulta de la diferencia de caminos entre las ondas procedentes de la fuente y del objeto. Si por simplicidad se toman $|f|/r_0 = 1$ y $\delta = 0$, y se representa $H(\theta)$ se obtiene un diagrama de anillos de interferencia muy conocido en óptica, cuyas características son las típicas de un disco de zonas de Fresnel ("Fresnel zone plate", véase la figura 6.2). Un haz colimado de luz monocromática paralelo al eje principal que incida sobre ellas, converge en una serie de focos sobre el eje al otro lado de las mismas. Así pues, si se ilumina $H(\theta)$ con luz de características idénticas a la originada por la

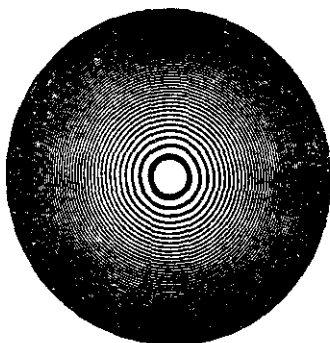


Figura 6.2: Disco de zonas de Fresnel

fente puntual, se producirá la convergencia de la misma en dos focos a parte del correspondiente a la onda de referencia: uno corresponde a la imagen real del objeto minúsculo y otro a la virtual ("twin image"). De esta manera es posible considerar que el holograma de un objeto extendido en el espacio resulta de la superposición de cada conjunto individual de anillos, originado por la interferencia de la luz dispersada en cada punto del objeto y la onda de referencia. De modo que al ser reconstruido uno de los diagramas de anillos se obtiene la imagen del punto correspondiente del objeto.

Sin embargo, en ocasiones, no es posible disponer de la onda de referencia para reconstruir el holograma, como se verá más adelante. Por ello en el próximo subapartado se estudiará cómo abordar esta cuestión y se describirá una solución general para los problemas de interferencia.

6.1.2 RECONSTRUCCIÓN DE UN HOLOGRAMA EN LA APROXIMACIÓN DE FRAUNHOFER

Supóngase que U es una perturbación óptica escalar monocromática de la que no se especifica la naturaleza espacial y \hat{U} es una perturbación óptica escalar de la forma e^{ikR}/R también monocromática, y ambas son solución de la ecuación de ondas:

$$\nabla^2 U = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} \quad (6.5)$$

Si se introducen en el teorema de Green,

$$\iiint_V [U \nabla^2 \hat{U} - \hat{U} \nabla^2 U] dV = \iint_S (U \nabla_n \hat{U} - \hat{U} \nabla_n U) dS \quad (6.6)$$

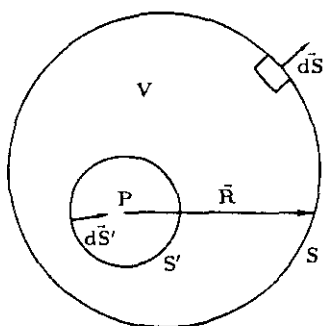


Figura 6.3

donde V es el volumen encerrado por la superficie S (véase la figura 6.3), y teniendo en cuenta (6.5) dado que la integral en volumen es nula queda que:

$$\iint_S \left[U \nabla_n \left(\frac{e^{ikR}}{R} \right) - \frac{e^{ikR}}{R} \nabla_n U \right] dS = 0 \quad (6.7)$$

Pero en el punto P donde $R = 0$ existe una singularidad y ha de ser excluido de V , por ello para resolver la integral anterior es rodeado por una superficie S' (cuya normal es opuesta a S) que se hace tender a cero:

$$\iint_S \left[U \nabla_n \left(\frac{e^{ikR}}{R} \right) - \frac{e^{ikR}}{R} \nabla_n U \right] dS + \underbrace{\iint_{S'} \left[U \nabla_n \left(\frac{e^{ikR}}{R} \right) - \frac{e^{ikR}}{R} \nabla_n U \right] dS'}_{S' \rightarrow 0 \Rightarrow \iint_{S'} = 4\pi U_P} = 0 \quad (6.8)$$

Operando se ve fácilmente que la integral en S' toma el valor $4\pi U_P$, con U_P valor de la función U en P [125]. Así pues conocidos los valores de U y de su derivada sobre la superficie S se puede obtener el valor de U en P , punto interior a la superficie:

$$U_P = \frac{1}{4\pi} \iint_S \left[\frac{e^{ikR}}{R} \nabla_n U - U \nabla_n \left(\frac{e^{ikR}}{R} \right) \right] dS \quad (6.9)$$

Esta ecuación constituye el teorema integral de Helmholtz-Kirchhoff y es de gran interés cuando se desea resolver problemas de interferencia [126, 125]. Conocido un diagrama de interferencia, U , sobre la superficie S se podría obtener la causa de su formación calculando los valores U_p de la perturbación en la región interior a la superficie. En el caso que nos ocupa esto supondrá poder determinar el origen de la formación del holograma, el frente de ondas dispersado por el objeto, sin tener necesidad de reconstruir el holograma con la onda de referencia.

A continuación se realizarán una serie de aproximaciones que permitirán aplicar (6.9) a la reconstrucción particular de un holograma (o resolver un diagrama de interferencia) formado a gran distancia de la fuente y del objeto, es decir bajo la aproximación de Fraunhofer [2]. Considérese la geometría de la figura 6.4 donde O es el origen de coordenadas en el que estará situada la fuente emisora y \vec{r}

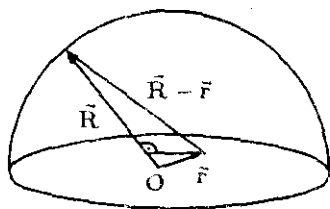


Figura 6.4

es el vector de posición de un punto del objeto en el cual se desea determinar el valor de la perturbación U , siendo conocidos los valores de U en la superficie semiesférica, con $R \gg r$. Admitiendo que U se comporta como una perturbación esférica con origen en O, (6.9) se puede expresar como:

$$U(r) = \frac{1}{4\pi} \iint_S \left[\frac{e^{ik|\vec{R}-\vec{r}|}}{|\vec{R}-\vec{r}|} \nabla_n \left(U_0(\theta, \phi) \frac{e^{ikR}}{R} \right) - U_0(\theta, \phi) \frac{e^{ikR}}{R} \cdot \nabla_n \left(\frac{e^{ik|\vec{R}-\vec{r}|}}{|\vec{R}-\vec{r}|} \right) \right] dS \quad (6.10)$$

Teniendo en cuenta que $R \gg r$ se pueden efectuar las siguientes aproximaciones, $1/|\vec{R}-\vec{r}| \approx 1/R$, $1/R^2 \approx 0$ y $1/|\vec{R}-\vec{r}|^2 \approx 0$:

$$\begin{aligned} \nabla_n \left(\frac{e^{ik|\vec{R}-\vec{r}|}}{|\vec{R}-\vec{r}|} \right) &\approx -ik \frac{e^{ik|\vec{R}-\vec{r}|}}{R} \cdot (\vec{R} - \vec{r}) \\ \nabla_n \left(U_0(\theta, \phi) \frac{e^{ikR}}{R} \right) &\approx ik U_0(\theta, \phi) \cdot \frac{e^{ikR}}{R} \cdot \hat{R} = ik U(R) \hat{R} \end{aligned} \quad (6.11)$$

con lo que de (6.10) se obtiene:

$$U(r) = \frac{ik}{2\pi R} \iint_S U(R) e^{ik|\vec{R}-\vec{r}|} dS \quad (6.12)$$

Dado que k puede tomar valores altos es más conveniente considerar para la fase la aproximación $|\vec{R} - \vec{r}| \approx R - \vec{r} \cdot \hat{R}$, con \hat{R} vector unitario en la dirección de \vec{R} ; de modo que la ecuación anterior queda:

$$U(r) = \frac{ik}{2\pi R} e^{ikR} \iint_S U(R) e^{-ik\vec{r} \cdot \hat{R}} dS \quad (6.13)$$

Por último considerando que los vectores unitarios \hat{R} y \hat{k} coinciden se tiene que:

$$|U(r)| = \frac{k}{2\pi R^2} \left| \iint_S U_0(k) e^{-ik\vec{r} \cdot \hat{k}} dS \right| \quad (6.14)$$

y expresando (6.14) en coordenadas cartesianas, de modo que el eje z une el origen de coordenadas, O , con el centro de la pantalla semiesférica

$$\begin{aligned} \vec{r} &= (x, y, z) \\ \vec{k} &= (k_x, k_y, k_z) = (k_x, k_y, \sqrt{k^2 - k_x^2 - k_y^2}) \\ \hat{k} &= \left(\frac{k_x}{k}, \frac{k_y}{k}, \frac{k_z}{k} \right) \equiv (\hat{k}_x, \hat{k}_y, \sqrt{1 - \hat{k}_x^2 - \hat{k}_y^2}) \\ \hat{R} &\equiv \hat{k} \Rightarrow dS = d\hat{R}_x d\hat{R}_y = d\hat{k}_x d\hat{k}_y \end{aligned} \quad (6.15)$$

se llega finalmente a una ecuación que será de gran utilidad en la reconstrucción de hologramas que hayan sido grabados a gran distancia de la fuente y del objeto, sin necesidad de utilizar la onda de referencia para ello.

$$\{U(x, y)\}_{z=cte} = \frac{k}{2\pi R^2} \left| \iint_S U_0(k_x, k_y) e^{-ikz\sqrt{1-\hat{k}_x^2-\hat{k}_y^2}} e^{i(x\hat{k}_x+y\hat{k}_y)} d\hat{k}_x d\hat{k}_y \right| \quad (6.16)$$

Donde $U_0(k_x, k_y)$ es el diagrama de interferencia recogido por una pantalla semiesférica situada a gran distancia y $U(x, y)$ es la amplitud del frente de ondas dispersadas por un plano $(x, y, z = cte)$ del objeto. Se puede observar que la integral anterior consiste en una sencilla transformada de Fourier bidimensional modificada por un factor de fase en cada punto del espacio recíproco:

$$e^{-ikz\sqrt{1-\hat{k}_x^2-\hat{k}_y^2}} \quad (6.17)$$

La expresión (6.16) se ha desarrollado de tal manera que la coordenada z actúa como parámetro, esto permite obtener distintos planos (x, y) del objeto modificando el valor de z , y ha sido el método de reconstrucción empleado en el presente trabajo. La forma más eficaz

de ejecutar la transformada de Fourier en (6.16) consiste en aplicar un algoritmo conocido como FFT ("Fast Fourier Transform") cuya descripción se puede encontrar en [127].

Aplicando el resultado obtenido en (6.14) se puede efectuar, por ejemplo, la reconstrucción del holograma $H(\theta)$ creado por el objeto minúsculo, (véase (6.4)), a lo largo del eje principal, eje z , donde ahora por el contrario se considera z como variable:

$$U(z) \propto \int H(\theta) e^{-ikz \cos \theta} d(\cos \theta) \quad (6.18)$$

Después de operar se observa que la intensidad obtenida tras la reconstrucción $I(z) = |U(z)|^2$ presenta tres máximos centrados en $z = 0$, $z = -r_0$ y $z = +r_0$. El primero representa el foco de la onda esférica no dispersada, de la onda de referencia, el segundo la imagen virtual y el tercero la imagen real o "twin image" [117].

6.1.3 INTERPRETACIÓN DEL FONDO DIFUSO ELÁSTICO COMO HOLOGRAMA

De acuerdo con lo expuesto en el capítulo 5 la intensidad difusa elástica se origina debido a los electrones dispersados por defectos o átomos de adsorbato distribuidos desordenadamente sobre la superficie. Se ha visto además que el cálculo de la intensidad difusa se puede efectuar considerando previamente todos los procesos de dispersión anteriores a la interacción con el átomo adsorbido, que constituyen el campo incidente. Tras ello se consideran todos los procesos de scattering múltiple entre el adsorbato y el sustrato, y por último se tiene en cuenta la interacción con el sustrato del campo de ondas finalmente dispersado por el adsorbato. Por tanto, la intensidad difusa recogida en la pantalla resulta de la superposición de las ondas cuya última dispersión tuvo lugar en el adsorbato y aquellas que tras dicha dispersión han interactuado con el sustrato. Si se considera al primer grupo como "haz de referencia" y al segundo como "haz dispersado por el objeto", ¡el sustrato!, se puede interpretar el diagrama de LEED difuso como un holograma. En otras palabras, el campo de ondas que tras ser dispersado por un átomo adsorbido alcanza directamente la pantalla se considera el haz de referencia, R , este puede incidir, a su vez, sobre los átomos del sustrato que lo dispersan originando el campo de ondas del objeto, O , y la superposición de ambos en la pantalla de LEED da lugar a un holograma [3] (véase la figura 6.5). Este razonamiento es aplicable cuando todos los átomos de adsorbato presentan el mismo entorno local, de modo

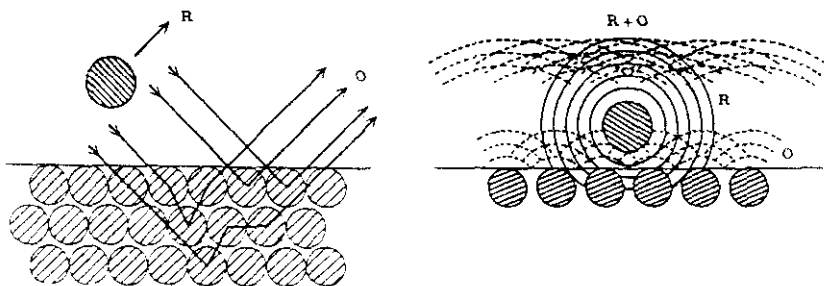


Figura 6.5: Interpretación del diagrama DLEED como holograma: El frente de ondas dispersado por el átomo adsorbido, R , alcanza directamente la pantalla e incide sobre los átomos del sustrato donde es nuevamente dispersado originando el campo de ondas O . La superposición de R y O en la pantalla da lugar a un holograma.

que el holograma formado se obtiene por superposición de hologramas individuales [107] y en caso de bajo cubrimiento para el que los átomos adsorbidos no interaccionan entre sí, ("lattice gas").

Así pues, el módulo de la amplitud del campo de ondas que da lugar al diagrama DLEED, obtenido en (5.9), se puede expresar ahora como:

$$\left| D_{\vec{g}}^-(\vec{k}'_{\parallel}) \right| = \left| D_{a\vec{g}}^-(\vec{k}'_{\parallel}) + \sum_{\vec{g}'} r'_{\vec{g}\vec{g}'}(\vec{k}'_{\parallel}) D_{a\vec{g}'}^+ \right| \equiv |R + O| \quad (6.19)$$

Tanto R como O se forman en una región del orden de distancias interatómicas, mientras que la pantalla semiesférica se encuentra a una distancia macroscópica. Este hecho permitirá reconstruir posteriormente el holograma en la aproximación de Fraunhofer. De acuerdo con la hipótesis recién enunciada, se puede proponer una nueva descripción del origen de la intensidad difusa detectada, definiendo

$$\begin{aligned} R &= F_0(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \\ O &= \sum_{i \neq 0} F_i(\vec{k}) e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}_i)} \end{aligned} \quad (6.20)$$

En estas expresiones $F_0(\vec{k})$ y $\sum_{i \neq 0} F_i(\vec{k})$ representan la variación angular, con \vec{k} , de las amplitudes dispersadas: $F_0(\vec{k})$ se refiere a la amplitud dispersada por el átomo adsorbido y las $F_i(\vec{k})$ a las amplitudes dispersadas por los átomos del sustrato. En ellas se recogen los procesos de scattering múltiple, mas a altas energías, dado que domina el scattering simple, dependen sobre todo de la forma específica de los factores atómicos de dispersión [115 – 118]. No obstante la ecuación (6.1) es aplicable aunque se produzca scattering múltiple. El origen de coordenadas se ha situado en el átomo adsorbido, en la “fuente de electrones”, (es decir en (5.7) y (5.8) se verificará $\vec{r}_0 = \vec{r}_a \approx 0$), \vec{r} es entonces el vector general de posición y \vec{r}_i es la posición del átomo i -ésimo del sustrato, del “objeto”. Obsérvese que esta geometría coincide con la descrita por la figura 6.4, con el cambio de notación $\vec{r}_i \equiv \vec{r}$ (de la figura 6.4) y $\vec{r} \equiv \vec{R}$ (de la figura 6.4). La intensidad detectada por la pantalla será entonces como en (6.1):

$$\begin{aligned}
 I &= RR^* + RO^* + OR^* + OO^* \\
 &= F_0(\vec{k}) \cdot F_0^*(\vec{k}) + F_0(\vec{k}) \sum_{i \neq 0} F_i^*(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} + F_0^*(\vec{k}) \sum_{i \neq 0} F_i(\vec{k}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \\
 &\quad + \sum_{i \neq 0} \sum_{j \neq 0} F_i(\vec{k}) F_j^*(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_i)}
 \end{aligned} \tag{6.21}$$

Si se pudiera reconstruir el holograma con la onda de referencia, tal y como se describe en (6.2), se ve fácilmente que el primer término dará lugar a la intensidad de la onda de referencia, los dos siguientes a las imágenes real y virtual del objeto y el último contendrá la intensidad de la onda objeto

Antes de describir la reconstrucción del holograma es conveniente citar las aproximaciones que permiten prever una formación adecuada de la imagen del objeto y justifican la aplicación del algoritmo desarrollado en el subapartado anterior.

- Dado que el campo de ondas O se obtiene una vez que ha sido dispersado por el adsorbato, tras un proceso de *backscattering* en el sustrato, se puede considerar que el cuarto término de (6.1) es despreciable frente al resto ya que

$$|R| \gg |O| \tag{6.22}$$

- Por otra parte como el primer término de (6.1) no contiene información sobre la fase de la onda de referencia y varía suavemente en el espacio recíproco su presencia no

perturbará la formación de la imagen del objeto, es decir

$$|R|^2 \approx \text{cte.} \quad (6.23)$$

Y según se vio en (6.18) para la reconstrucción del holograma $H(\theta)$ será el responsable de un máximo de intensidad centrado en el origen de coordenadas, "foco" de la onda no dispersada. Así pues en lo que sigue su contribución será ignorada.

- Por último se supondrá, como veremos, que el producto de las amplitudes dispersadas $F_0^*(\vec{k})F_i(\vec{k})$ varía con \vec{k} más lentamente que $e^{i\vec{k}\vec{r}}$. Esta aproximación se puede poner en duda si se tiene en cuenta que a altas energías las $F_i(\vec{k})$ dependen sobre todo de los factores atómicos de dispersión. Sin embargo es plausible en una "geometría de backscattering" como la propuesta, en la que la onda objeto resulta tras un proceso de retrodispersión [117], pues a altas energías para ángulos mayores de 90° los factores atómicos de dispersión varían lentamente con \vec{k} , (véase la figura 4.2).

Teniendo presentes las dos primeras aproximaciones bastará considerar los términos cruzados RO^* y OR^* en la reconstrucción del holograma, y puesto que la formación del mismo se verifica bajo la condición de Fraunhofer es posible aplicar, con tal fin, la transformada de Fourier descrita en (6.14):

$$U(r) = \int (RO^* + OR^*) e^{-i\vec{k}\vec{r}} d\vec{k} \quad (6.24)$$

Expresión en la que se han eliminado las constantes de proporcionalidad y se ha sustituido $dS = dk_x dk_y$. Si en (6.24) se incluye el desarrollo de los términos cruzados dado por (6.21), se obtiene:

$$U(r) = \sum_{i \neq 0} \int [F_0(\vec{k})F_i^*(\vec{k})e^{-i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}_i)} + F_0^*(\vec{k})F_i(\vec{k})e^{-i\vec{k}(\vec{r}+\vec{r}_i)}] d\vec{k} \quad (6.25)$$

En esta ecuación es fácil observar que $U(r)$ presentará máximos en $\vec{r} = \pm\vec{r}_i$ donde el signo positivo corresponde a la posición real de los átomos del sustrato y el negativo a la virtual. Esto es cierto siempre que se cumpla la tercera aproximación citada, es decir, si el producto de las amplitudes varía más lentamente con \vec{k} que la función exponencial. En resumen, una transformada de Fourier del diagrama de LEED difuso, del que naturalmente hay que excluir los reflejos de Bragg del sustrato, permitirá obtener la posición relativa entre los átomos del adsorbato y del sustrato siempre y cuando sean ciertas las tres aproximaciones anteriores.

Con el propósito de comprobar la nueva hipótesis Saldin y de Andrés han simulado el diagrama DLEED de la adsorción desordenada de Oxígeno sobre la superficie de Ni(100), de acuerdo con el método teórico expuesto en el capítulo anterior. Para ello han supuesto que el Oxígeno se encuentra en posición "hollow" (Subap. 3.1.2) a una altura $z = 0.9 \text{ \AA}$ sobre los átomos de Níquel de la primera capa y las energías por ellos consideradas han sido $E = 424 \text{ eV}$, 435 eV y 462 eV .

Tras la simulación del diagrama DLEED, del "holograma teórico", han efectuado la reconstrucción del mismo por medio de la transformada de Fourier descrita en (6.16). En las imágenes así obtenidas se observa bastante buen acuerdo para las posiciones relativas del Oxígeno y del Níquel en el plano $z = -0.9 \text{ \AA}$, es decir en el plano "paralelo" a la superficie, que pasa por la primera capa de átomos de Níquel. Han demostrado además que eventuales corrimientos de la posición esperada se pueden corregir promediando las imágenes para distintas energías. Sin embargo, según lo previsto, las imágenes correspondientes al corte vertical de la superficie, presentan efectos espúreos y una peor resolución. Ambos aspectos han sido mejorados, aunque no corregidos, tras el promedio de las imágenes [3].

6.2 MEDIDA DE LA INTENSIDAD DIFUSA A ALTAS ENERGÍAS

El objetivo fundamental de este trabajo ha sido comprobar experimentalmente la nueva hipótesis y determinar en la práctica sus limitaciones. Para ello se ha elegido el mismo sistema de adsorción desordenada que el analizado teóricamente por Saldin y de Andrés, el O/Ni(100). Los pasos seguidos con tal fin se desarrollan en los próximos subapartados y serán completadas en el capítulo 7.

Pero antes de adentrarnos en los detalles es de especial interés hacer algunas consideraciones sobre la resolución alcanzable por este método y prever a partir de qué valor de k , es decir de la energía, se obtiene resolución atómica. Para ello basta recordar la relación recíproca:

$$\Delta x_{\min} = \frac{2\pi}{\Delta k_{x,\max}} \quad (6.26)$$

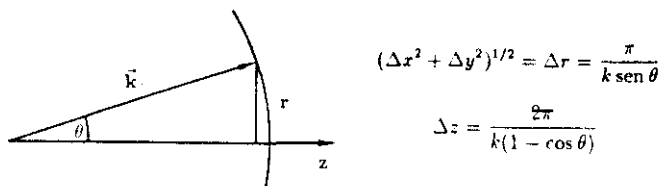


Figura 6.6

Si se pretende entonces conseguir una resolución $\Delta r = (\Delta x^2 + \Delta y^2)^{1/2}$ de al menos 0.5 \AA en un plano ($x, y, z = \text{cte}$) y suponiendo que el diagrama sea simétrico entorno de los ejes $k_x = 0$ y $k_y = 0$, (lo que en el caso de un diagrama DLEED implica disponer de incidencia normal,) será suficiente alcanzar valores $k_{x, \text{max}}$ y $k_{y, \text{max}}$ de $3.5 (2\pi/a)$ siendo a el espaciado de la red del sustrato, que en el caso particular aquí analizado es $a_{\text{Ni}(100)} = 2.49 \text{ \AA}$. Esto conlleva trabajar a energías del orden de 400 eV si se dispone de una pantalla semiesférica para la detección del diagrama. Sin embargo un equipo convencional de LEED suele estar provisto de una pantalla cuya apertura cubre solo 100° , de modo que para poder detectar la región de espacio recíproco entre $3.5 (2\pi/a_{\text{Ni}})$ y $-3.5 (2\pi/a_{\text{Ni}})$ son necesarias energías del orden de 500 eV (véase la figura 7.4). Es conveniente además tener en cuenta que la resolución en la dirección de z será siempre peor pues la detección se efectúa en un sector de una semiesfera y está dada por (véase la figura 6.6):

$$\Delta z_{\text{min}} = \frac{2\pi}{k - \left[k^2 - (k_{x, \text{max}}^2 + k_{y, \text{max}}^2) \right]^{1/2}} \quad (6.27)$$

En resumen, las medidas del fondo difuso deberán abarcar como mínimo la región interior a los reflejos de tercer orden del sustrato, para alcanzar una resolución de 0.6 \AA en un plano paralelo a la superficie. Si se compara entonces la densidad de los reflejos del sustrato de las figuras 5.2 y 6.7, aunque corresponden a distintas superficies, se puede intuir cuál va a ser uno de los mayores problemas en los futuros experimentos: La influencia de la intensidad de los reflejos de Bragg sobre el fondo difuso elástico. Naturalmente en las posiciones de los reflejos no se podrá detectar el fondo difuso, pero aún en las regiones intermedias su influencia no queda descartada [41] y se deberá analizar bajo qué condiciones experimentales es mínima.

Por otra parte la necesidad de realizar los experimentos a altas energías supondrá un aumento de los procesos inelásticos con sus consiguientes efectos sobre el fondo difuso elástico

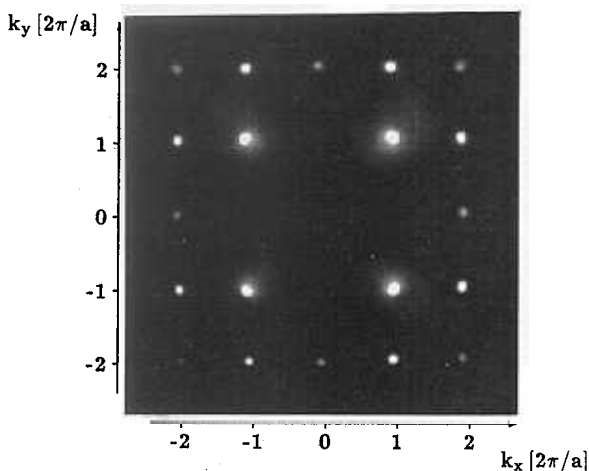
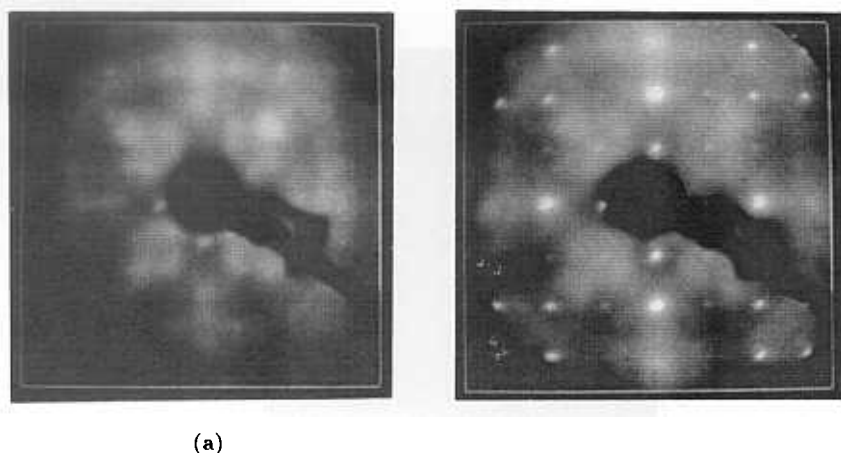


Figura 6.7: Diagrama DLEED del sistema O/Ni(100) con $\Theta = 0.1$ MC a $E = 430$ eV, obtenido tras el promedio de los tres cuadrantes que no contienen el cañón, donde se observa la influencia de los reflejos del sustrato.

que también deberán ser tenidos en cuenta. Ambos aspectos, la influencia del fondo difuso inelástico y de los reflejos de Bragg serán estudiados en los subapartados 6.2.1 y 6.2.2 respectivamente. Esto permitirá seleccionar los intervalos de energía más adecuados para la detección de la intensidad difusa.

6.2.1 INFLUENCIA DE LOS PROCESOS INELÁSTICOS SOBRE EL FONDO DIFUSO A ALTAS ENERGÍAS

Según se ha visto en el apartado 5.2, debido a que el potencial supresor de una óptica de LEED ha de elegirse entre un 10% y un 15% inferior a la d.d.p. de aceleración del haz incidente de electrones, la pantalla podrá detectar los electrones dispersados quasi-elásticamente por fonones del sustrato. Aunque en la medida del diagrama DLEED y el posterior cálculo de las funciones Y conviene tener presente tal contribución, que se elimina por substracción del fondo difuso originado por la superficie limpia, este procedimiento no siempre es necesario [104]. Sin embargo a altas energías el fondo difuso inelástico no solo se debe a los



(a)

Figura 6.8: Diagrama LEED de la superficie Ni(100) limpia a $E = 660$ eV y a $T = 300$ K (a) y de la superficie cubierta con $\Theta = 0.1$ MC de Oxígeno a $E = 660$ eV y a $T = 80$ K (b). En ambas se observa la contribución inelástica de los electrones de Kikuchi.

electrones que han interactuado con fonones, sino a aquellos que tras haber sufrido un proceso inelástico son dispersados elásticamente antes de alcanzar el detector, de modo que su energía puede ser unas decenas de electronvoltios inferior a la energía incidente. Estos electrones se caracterizan por ser dispersados a lo largo de direcciones preferentes, debido a la ordenación de los átomos en el sustrato, y se conocen con el nombre de “electrones de Kikuchi”, y el diagrama a que dan lugar se denomina “diagrama de Kikuchi” [53]. La aparición del diagrama de Kikuchi no sólo se observa en medidas efectuadas a altas energías, sino que también se produce al medir a altas temperaturas y presenta en ambos casos una distribución típica de intensidades que es independiente tanto de la energía como de la temperatura. Dicha distribución de intensidades es característica de la estructura del sustrato, y puede reconocerse visualmente con relativa facilidad [128, 129].

En el caso de la superficie (100) del Níquel el diagrama de Kikuchi empieza a apreciarse a energías superiores a 600 eV. En la figura 6.8a se muestra el diagrama LEED, tomado a 660 eV, de la superficie Ni(100) limpia y a $T = 300$ K; se ha elegido tal temperatura para resaltar la contribución de los electrones de Kikuchi. Estos son los responsables de la distribución de intensidad en forma de mariposa que rodea el cañón. En la figura 6.8b se muestra nuevamente el diagrama LEED medido a la misma energía, pero para la superficie

Ni(100) con un cubrimiento de Oxígeno de $\Theta = 0.1$ monocapas y a $T = 80$ K. Aunque, como consecuencia de la baja temperatura, en el segundo diagrama la contribución de los electrones de Kikuchi es menor y es posible distinguir los reflejos del sustrato, el problema que se plantea es obvio: Es prácticamente imposible discernir la intensidad difusa elástica de la inelástica a energías superiores a 660 eV. Debido a la enorme dificultad que supone eliminar la influencia de esta última a dichas energías, se ha restringido la detección del fondo difuso elástico a energías inferiores a 660 eV. Y como caso extremo se ha intentado medir el diagrama DLEED a 650 eV, pues para alcanzar alta resolución, menor de 0.5 Å, es necesario trabajar a energías superiores a 500 eV. Esto ha requerido un tratamiento especial de eliminación del fondo inelástico del diagrama DLEED medido a tal energía. Salvo en tal caso, por los motivos anteriores, el resto de las comprobaciones se han realizado a energías entre 250 eV y 600 eV.

6.2.2 INFLUENCIA DE LOS REFLEJOS DEL SUBSTRATO SOBRE EL FONDO DIFUSO A ALTAS ENERGÍAS

Una forma de analizar la dependencia de la intensidad difusa con los reflejos de Bragg, a medida que aumenta la energía, consiste en comparar dicha intensidad, $DI(E)$, medida entre cuatro de los reflejos, con las intensidades correspondientes a dichos cuatro reflejos, $I(E)$, (véase la figura 6.9). Se ha denotado por $DI(E)$ a la variación con la energía de la intensidad difusa encuadrada en una de las ventanas, correspondiente a una posición específica del espacio recíproco y por $\bar{I}(E)$ a la suma de los espectros $I(E)$ de los cuatro reflejos colindantes. Dado que la intensidad difusa puede ser detectada a diferentes cubrimientos siempre que estos sean suficientemente bajos, es asimismo conveniente estudiar no solo su dependencia con él, sino también la de los reflejos del sustrato. En el caso de la adsorción de Oxígeno sobre Niquel(100) la modificación que sufren las intensidades de los reflejos del sustrato por efecto de la adsorción de Oxígeno es con frecuencia un orden de magnitud mayor que el fondo difuso elástico. Si se produce entonces una fuerte influencia de la intensidad de los reflejos en la región intermedia donde sólo debería detectarse intensidad difusa, las curvas $DI(E)$ e $\bar{I}(E)$ presentarán alta correlación.

Otra característica que permite identificar la veracidad de la intensidad difusa detectada, es la relación existente, en el sistema O/Ni(100), entre las intensidades de los reflejos de

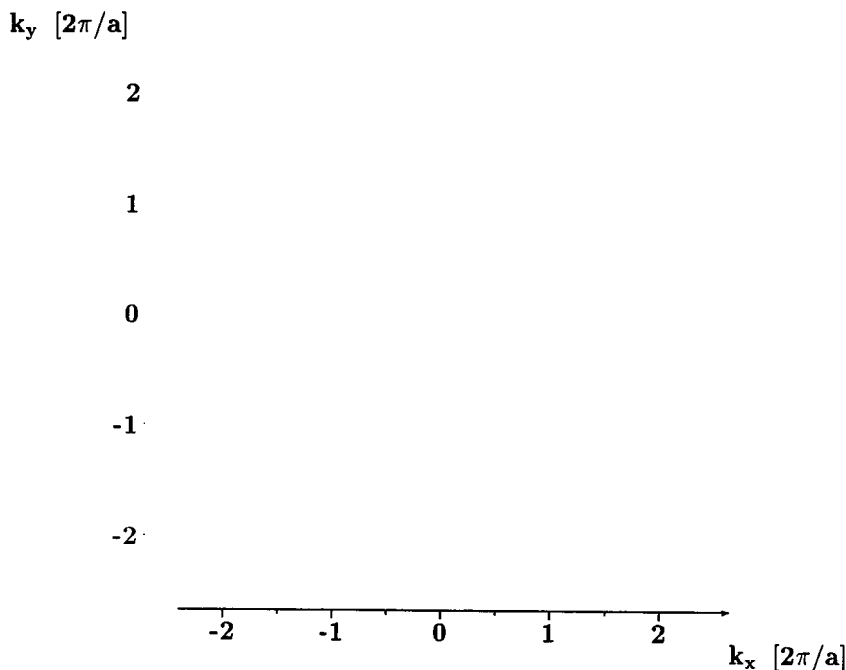


Figura 6.9: Diagrama LEED de la superficie Ni(100) a $E = 280$ eV. Las ventanas se encuentran en las posiciones $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$ y $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ donde se detectará la intensidad difusa, $DI(E)$.

las superestructuras $p(2 \times 2)$ y $c(2 \times 2)$ y la intensidad difusa originada por el adsorbato desordenado a los respectivos cubrimientos de $\Theta = 0.25$ monocapas y $\Theta = 0.5$ monocapas. Pues para el sistema O/Ni(100) se ha demostrado que el comportamiento de las curvas $I(E)$ de los reflejos de la superestructura es análogo al de las curvas $DI(E)$ del sistema desordenado, medidas en las posiciones de los reflejos correspondientes. Esta semejanza se acentúa al aproximarse el cubrimiento del adsorbato en el sistema desordenado a aquel característico de la superestructura [130, 41]. Así, por ejemplo, la curva $I(E)$ del reflejo $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ de la superestructura $c(2 \times 2)$ varía con la energía de modo análogo a la curva $DI(E)$ del sistema desordenado situada en $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$, cuando el cubrimiento del adsorbato desordenado es $\Theta \approx 0.5$ monocapas, es decir coincide con el de la $c(2 \times 2)$. Sin embargo estas comparaciones han sido realizadas sólo hasta 140 eV y ahora interesa demostrar que tal comportamiento sigue siendo cierto a altas energías. Para ello se han confrontado las curvas $I(E)$ de la $c(2 \times 2)$ y $DI(E)$ del adsorbato desordenado a un cubrimiento $\Theta = 0.5$ monocapas, en un rango de energías entre 250 eV y 600 eV.

En concreto se ha efectuado, por una parte, la comparación de las curvas $DI(E)$ tomadas en posiciones $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ y $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$, con las respectivas curvas $I(E)$ de los reflejos $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ y $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$ de la superestructura $c(2 \times 2)$. Y, por otra parte, se han confrontado ambos espectros $DI(E)_{(3/2, 3/2)}$ y $DI(E)_{(3/2, 1/2)}$ con $\bar{I}(E) = \sum(11), (12), (21), (22)$ y con $\bar{I}(E) = \sum(10), (11), (20), (21)$ respectivamente. Donde los sumatorios representan la adición de los espectros $I(E)$ de los reflejos del sustrato que rodean bien la posición $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ o bien la posición $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$. En ambos tipos de comparación, respecto de los reflejos de la superestructura o respecto de los reflejos del sustrato, los espectros $DI(E)$ se han obtenido a varios cubrimientos, tras eliminar la contribución de la superficie limpia, con ello se evita la influencia de los procesos quasi-elásticos en el fondo difuso elástico (Cap. 5). Además, como ha sido mencionado anteriormente, en la comparación con los espectros $\bar{I}(E)$ es conveniente considerar la dependencia de estos últimos con el cubrimiento. Por tal motivo se han representado las curvas $\bar{I}(E)$ una vez sustraída la contribución correspondiente a la superficie limpia. Es decir, se han tomado los espectros de los reflejos (10), (11), (12), (20) y (22) de la superficie Ni(100) limpia y para distintos cubrimientos del adsorbato desordenado, según el procedimiento descrito en el subapartado 4.2.1. y se han efectuado las sustracciones respectivas antes de calcular $\bar{I}(E)$, así pues $\bar{I}(E) = \sum(11), (12), (21), (22) \equiv [I_{c(11)}(E) - I_{l(11)}(E)] + [I_{c(12)}(E) - I_{l(12)}(E)] + [I_{c(21)}(E) - I_{l(21)}(E)] + [I_{c(22)}(E) - I_{l(22)}(E)]$, donde los subíndices c y l corresponden a la superficie con cubrimiento y sin él.

La toma de espectros se ha realizado de acuerdo con la siguiente jerarquía: Previamente se han medido los espectros correspondientes a la superficie Ni(100) limpia. Tras lo cual se han efectuado las medidas para los cubrimientos de 0.1, 0.25 y 0.5 monocapas de Oxígeno, que a $T \approx 80$ K se distribuye desordenadamente sobre el Níquel. Y, por último, para el cubrimiento de $\Theta = 0.5$ monocapas se calienta la muestra a 500 K, permitiéndose la ordenación del Oxígeno de modo que tras enfriar a 80 K se pueden tomar los espectros de la $c(2 \times 2)$. Esto garantiza la comparación entre espectros que proceden de una misma preparación.

A continuación se describe la medida de espectros $DI(E)$, pues estos requieren una detección y tratamiento diferentes a los espectros $I(E)$.

MEDIDA DE LOS ESPECTROS $DI(E)$

Las condiciones iniciales del sistema coinciden con las expuestas en el subapartado 4.2.1, teniendo en cuenta que ahora la condición de enfoque deberá verificarse al menos entre 250 eV y 600 eV. En ese rango es importante que I_0 sea del orden de 5 μ A, pues se pretende detectar el fondo difuso elástico a dichas energías. Asimismo serán con tal fin la d.d.p. de la pantalla de, como mínimo, 5 kV y la amplificación lineal introducida por la cámara del 80%. Conviene indicar que en el caso del sustrato Ni(100) la incidencia normal se controla mediante cuatro reflejos equivalentes, p.ej., los (10). Pues en él sí son todos los reflejos (10) equivalentes entre sí, a diferencia de lo que ocurre en la superficie (111). Los parámetros seleccionados para la obtención de curvas $DI(E)$, al igual que para los espectros $I(E)$ (Subap. 4.2.1), han sido:

- Tamaño de ventana: $dx = dy = 17$
- Average: 4
- Para la obtención de los "carriles" en que evolucionan con la energía las ventanas situadas en $(\frac{3}{2} \frac{3}{2})$ y $(\frac{3}{2} \frac{1}{2})$ se ha empleado el modo "Define", ya que no es posible trabajar con el modo "Follow" por no existir reflejos definidos en tales posiciones. Otro método de obtener los "carriles" consiste en medir previamente la superestructura, en este caso la $c(2 \times 2)$, para la que sí existen reflejos en dichas posiciones, y repetir la medida posteriormente para el adsorbato desordenado por medio del modo "Repeat" (Subap. 2.3.4).

En el caso de la obtención de curvas $DI(E)$, dado que la intensidad difusa se encuentra extendida por todo el espacio recíproco, no es en absoluto apropiado efectuar la corrección de fondo que facilita el AUTOLEED (Subap. 2.3.3). Para llevar acabo dicha corrección es necesario un procedimiento relativamente laborioso que se detalla seguidamente y requiere la detección de tres tipos de espectros. Además como es conveniente la substracción del espectro correspondiente a la superficie limpia, harán falta cinco espectros, medidos de acuerdo con los parámetros anteriores, para obtener la curva $DI(E)$:

$I_1(E) \equiv$ espectro en la posición $(\frac{3}{2} \frac{3}{2})$ de la superficie limpia sin corregir el fondo.

$I_c(E) \equiv$ espectro en la posición $(\frac{3}{2} \frac{3}{2})$ de la superficie con adsorbato desordenado sin corregir el fondo. (para un cubrimiento fijo).

$J_{l0}(E) \equiv$ corriente I_0 correspondiente a la toma del espectro en la posición $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ de la superficie limpia, medida con la pantalla apagada y el filamento encendido.

$J_{c0}(E) \equiv$ análoga a $J_{l0}(E)$ pero para la superficie con adsorbato.

$I_{c0}(E) \equiv$ espectro en la posición $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ con el filamento y la pantalla apagados, este espectro recoge la variación con la energía del ruido de fondo medido por la cámara.

J_{l0} y J_{c0} son las intensidades equivalentes a I_0 que permitirán la normalización de los espectros $I_l(E)$ e $I_c(E)$ respectivamente. Por experiencia se sabe además que no coinciden y han de ser medidas por separado para la superficie con y sin cubrimiento. La curva $DI(E)$ para la posición $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ se obtiene entonces de la relación:

$$DI(E) = \underbrace{\frac{I_c(E) - I_{c0}(E)}{J_{c0}(E)}}_{(1)} - \underbrace{\frac{I_l(E) - I_{l0}(E)}{J_{l0}(E)}}_{(2)} \quad (6.28)$$

Donde (1) recoge el "espectro difuso" de la superficie con cubrimiento, en este caso para la posición $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$, del cual se ha corregido el ruido de fondo y se ha normalizado. Y (2) recoge el "espectro limpio" de la superficie sin cubrimiento para la misma posición, una vez corregido el ruido de fondo y normalizado. Dado que la diferencia (1) - (2) es muy pequeña ligeras variaciones en las intensidades primarias J_{c0} o J_{l0} pueden conducir a valores erróneos de $DI(E)$, por ello la determinación de este tipo de curvas es especialmente delicada. Aunque el procedimiento se ha especificado para la posición $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ puede ser escogida cualquier otra posición fraccionaria.

Una última corrección que requieren las curvas $DI(E)$ es su división por la energía. Pues como el tamaño de la ventana permanece constante, en realidad a altas energías se está recogiendo la intensidad difusa en una región más amplia del espacio recíproco. Por tal motivo habrá que dividir por $k_z \cdot k_y \propto E$ [41].

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En las figuras 6.10 y 6.11 se muestra la comparación de las curvas $DI(E)$ e $\bar{I}(E)$ para las posiciones $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ y $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$, a distintos cubrimientos. Aunque la intensidad difusa $DI(E)$ aumenta con el cubrimiento se ha introducido un offset para discernir unas de otras, asimismo

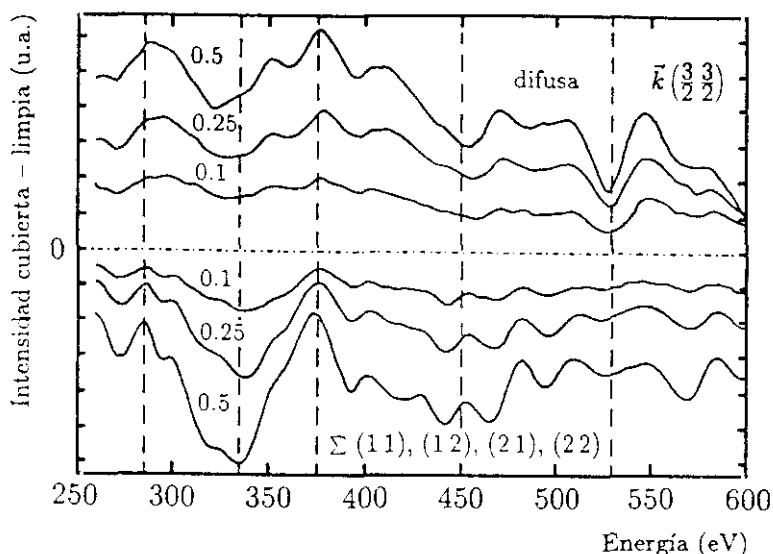


Figura 6.10: Comparación de las curvas $DI(E)$ e $\bar{I}(E) \equiv \Sigma(11), (12), (21), (22)$ para la posición $\bar{k}(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ a distintos cubrimientos ($\Theta = 0.1, 0.25$ y 0.5 MC) tras substraer la contribución de la superficie limpia.

han sido multiplicadas por un factor 50 para facilitar su comparación respecto de los espectros $\bar{I}(E)$. Por otra parte, los espectros $\bar{I}(E)$ disminuyen su intensidad al aumentar el cubrimiento, como era de esperar, pues es el comportamiento típico de los reflejos del sustrato. Es decir la diferencia entre la superficie cubierta y la limpia se hace cada vez más negativa.

Si se analizan detenidamente los espectros correspondientes a la posición $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ del espacio recíproco es evidente la existencia de cierta correlación: Así, por ejemplo, los máximos a 285 eV y 375 eV se encuentran en los dos tipos de curvas para todos los cubrimientos. Sin embargo existen regiones de la energía para las cuales el comportamiento de la intensidad difusa en $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ es independiente del de los reflejos de su entorno como entre 500 eV y 560 eV. Una correlación análoga ofrecen los espectros de la intensidad difusa en la posición $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$: Por una parte aparecen máximos a energías coincidentes con los de las curvas $\bar{I}(E)$, como a

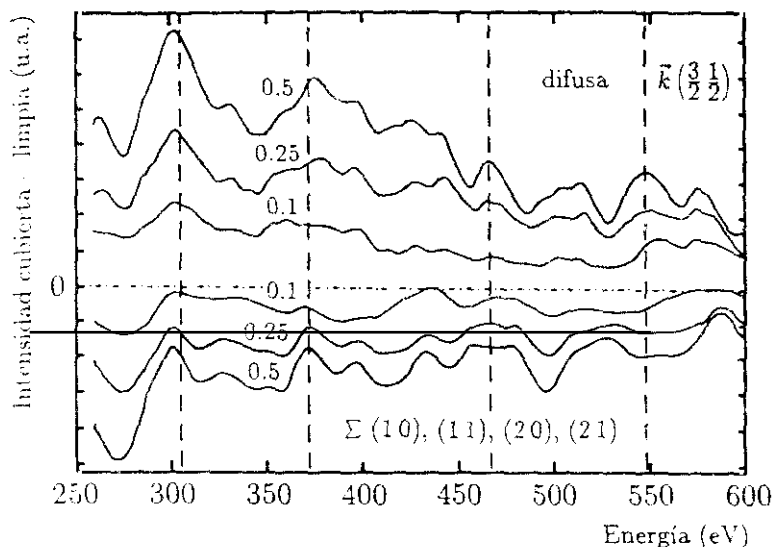


Figura 6.11: Comparación de las curvas $DI(E)$ e $\bar{I}(E) \equiv \Sigma(10), (11), (20), (21)$ para la posición $\vec{k}(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$ a distintos cubrimientos ($\Theta = 0.1, 0.25$ y 0.5 MC) tras sustraer la contribución de la superficie limpia.

$E = 302$ eV, 362 eV y 395 eV, pero por otra existen regiones como entre 500 eV y 600 eV donde el comportamiento de ambos tipos de curvas es independiente.

No obstante, antes de sacar conclusiones es conveniente analizar comparativamente los espectros $DI(E)$ y los relativos a la superestructura. En la figura 6.12 se muestran nuevamente las curvas $DI(E)$ a distintos cubrimientos para la posición $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ del espacio recíproco y el espectro $I(E)$ del reflejo $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ de la $c(2 \times 2)$. Del mismo modo en la figura 6.13 se muestran las curvas $DI(E)$ a distintos cubrimientos para la posición $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$ y el espectro $I(E)$ del reflejo $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$ de la $c(2 \times 2)$. En ambos casos el mejor acuerdo se produce, según lo esperado, para un cubrimiento $\Theta = 0.5$ monocapas, característico de la $c(2 \times 2)$.

Se puede observar que para la posición del espacio recíproco $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ los primeros cuatro máximos del espectro $I(E)$ de la $c(2 \times 2)$ a $E = 285$ eV, 350 eV, 375 eV y 410 eV aparecen

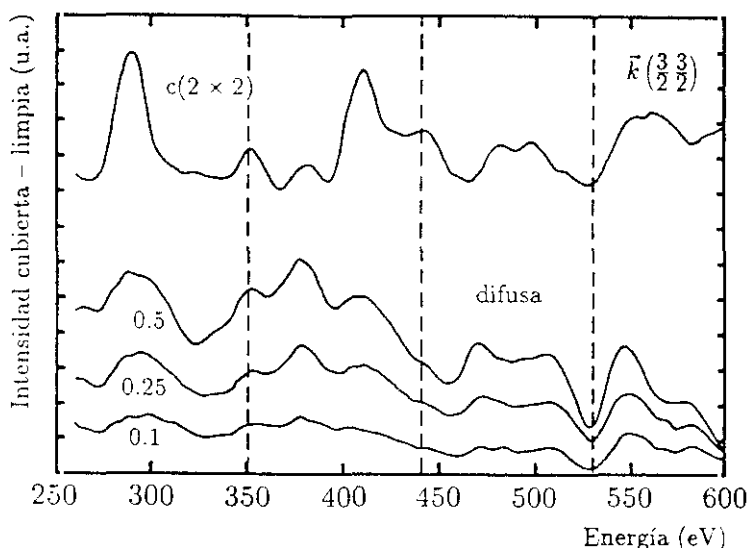


Figura 6.12: Comparación de la curva $DI(E)$ en la posición $\vec{k}(\frac{3}{2}\frac{3}{2})$ a distintos cubrimientos ($\Theta = 0.1, 0.25$ y 0.5 MC) con el espectro $I(E)$ del reflejo $(\frac{3}{2}\frac{3}{2})$ de la superestructura $c(2 \times 2)$.

bien reproducidos por la curva $DI(E)$ obtenida para $\Theta = 0.5$ monocapas. Asimismo, por ejemplo, el mínimo a 530 eV aparece en ambas curvas. Por tanto ahora se puede apreciar que los dos máximos a $E = 285$ eV y 375 eV, que en la comparación con los espectros $\tilde{I}(E)$ del sustrato apoyaban la existencia de correlación, son máximos de la superestructura. Es decir, la correlación de la intensidad difusa en $(\frac{3}{2}\frac{3}{2})$ con las intensidades de los reflejos del sustrato no es tan alta como se había supuesto. Sin embargo para la posición $(\frac{3}{2}\frac{1}{2})$ los resultados son menos prometedores: A las energías $E = 302$ eV, 330 eV y 400 eV existe paralelismo entre la curva $DI(E)$ a $\Theta = 0.5$ monocapas y el espectro $I(E)$ del reflejo $(\frac{3}{2}\frac{1}{2})$, pero a partir de 450 eV el parecido entre ambas curvas es mínimo. A energías superiores a 450 eV la intensidad difusa en $(\frac{3}{2}\frac{1}{2})$ es tan baja que no se puede detectar con fiabilidad y en principio carece de sentido establecer comparaciones en dicha región.

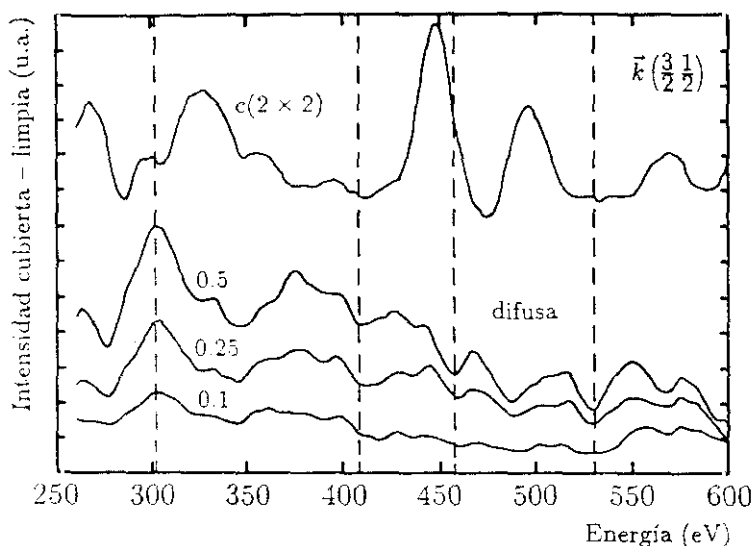


Figura 6.13: Comparación de la curva $DI(E)$ en la posición $\vec{k}(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$ a distintos cubrimientos ($\Theta = 0.1, 0.25$ y 0.5 MC) con el espectro $I(E)$ del reflejo $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$ de la superestructura $c(2 \times 2)$.

En resumen, tras el análisis particular de la evolución con la energía de la intensidad difusa en las posiciones $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ y $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$, se deduce que la detección de la misma se puede llevar a cabo con seguridad en todo el rango de energías inferiores a 450 eV. A energías superiores, sin embargo, no queda descartada la posibilidad de medir el fondo difuso, pero en tal caso la energía deberá ser seleccionada con extremo cuidado. Así por ejemplo parece factible efectuar medidas en el intervalo de energías entre 520 eV y 560 eV, para ellas la correlación entre las curvas $DI(E)$ e $I(E)$ es mínima y existe relativo acuerdo entre las curvas $DI(E)$ y los espectros correspondientes de la $c(2 \times 2)$.

Por último, dado que en realidad es necesaria la detección de la intensidad difusa en una extensa región de espacio recíproco comprendida entre, por ejemplo, $\Delta k_{x,y} = 3.5 \frac{2\pi}{a} - (-3.5 \frac{2\pi}{a})$ y no sólo en las dos posiciones analizadas, es adecuado escoger energías para las cuales la influencia de los reflejos del sustrato en el conjunto del diagrama sea mínima. Es

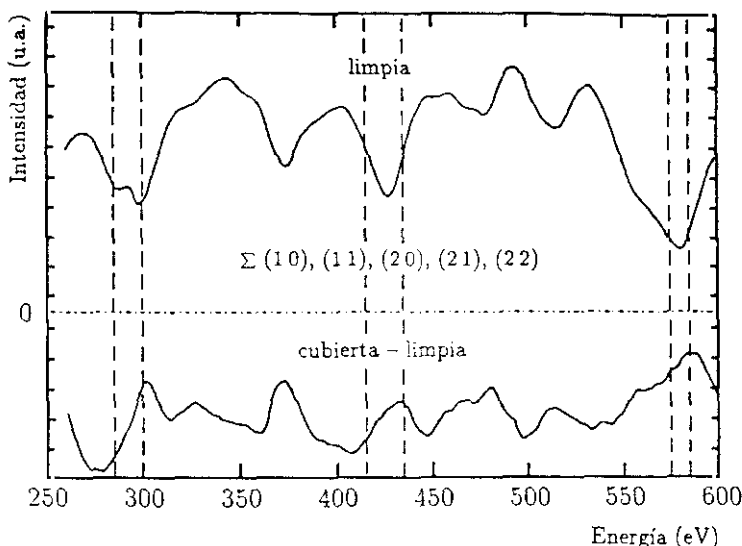


Figura 6.14: Arriba: Variación con la energía de la intensidad global, $\bar{I}_l(E)$, de los reflejos del sustrato limpio (10), (11), (20), (21) y (22). Debajo: Variación con la energía de la intensidad global, $\bar{I}(E)$, de los mismos reflejos del sustrato cubierto con Oxígeno ($\Theta = 0.1$ MC) tras sustraer la contribución del sustrato limpio.

decir, conviene elegir energías a las que la intensidad global de dichos reflejos sea mínima y no sufra una fuerte variación tras la adsorción de Oxígeno. Con el propósito de estudiar simultáneamente ambos aspectos se ha representado en la parte superior de la figura 6.14 la curva $\bar{I}_l(E)$ que resulta de la suma de los espectros, $I_l(E)$, de los reflejos (10), (11), (20), (21) y (22) para la superficie limpia, y en la parte inferior la suma, $\bar{I}(E)$, de los mismos espectros medidos para la superficie cubierta, $\Theta = 0.1$ monocapas, una vez que ha sido sustraído en cada caso el espectro limpio. (Han sido considerados, exclusivamente, los reflejos que aparecen en el diagrama a energías inferiores a 450 eV.) De ambas representaciones se obtienen tres rangos de energía: $\Delta E = 280 \text{ eV} - 300 \text{ eV}$, $\Delta E = 410 \text{ eV} - 440 \text{ eV}$ y $\Delta E = 550 \text{ eV} - 590 \text{ eV}$. El primero de ellos carece de interés pues la resolución que

proporciona en el espacio real es demasiado pobre, con un valor mayor de 0.8 \AA , téngase en cuenta que en tal rango la pantalla sólo recoge $\Delta k_{z,y} = 2 \cdot \frac{2\pi}{a} - \left(-2\frac{2\pi}{a}\right)$. De estos y de los anteriores resultados se puede concluir que los intervalos de energía más apropiados serán entonces $\Delta E = 410 \text{ eV} - 440 \text{ eV}$ y $\Delta E = 550 \text{ eV} - 560 \text{ eV}$. Entre las imágenes observadas en ambos rangos de energía, tras la adsorción de 0.1 monocapas de Oxígeno, se han escogido las correspondientes a $E = 430 \text{ eV}$ y $E = 550 \text{ eV}$. Asimismo, con la intención de obtener una mejor resolución, se ha probado tomar una imagen del diagrama DLEED a 650 eV , energía para la que se ha observado una baja influencia de los reflejos del sustrato, en ella como se ha visto el mayor problema lo constituye la presencia del fondo difuso inelástico.

6.3 TRATAMIENTO Y RECONSTRUCCIÓN DE "HOLOGRAMAS DLEED" EXPERIMENTALES

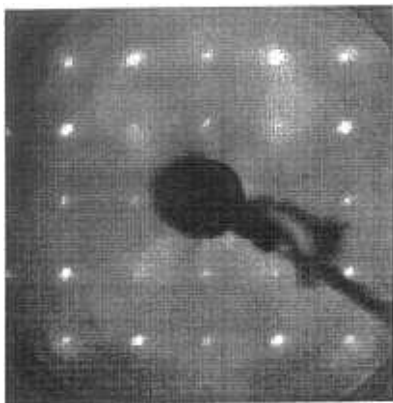
En este apartado se presentan las primeras reconstrucciones de "hologramas DLEED" experimentales, junto con la problemática que plantea el tratamiento previo de los datos, las soluciones propuestas al respecto, y por último se incluye un resumen de las limitaciones experimentales de este nuevo método.

6.3.1 DETECCIÓN Y TRATAMIENTO DE LOS DIAGRAMAS DLEED

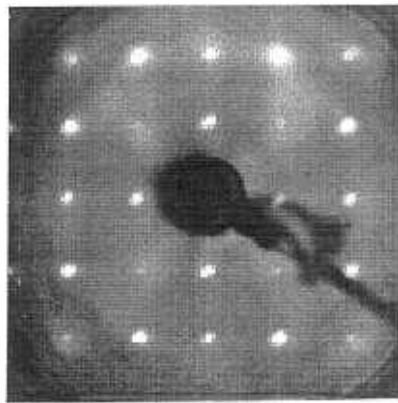
Aunque las energías seleccionadas son altas en comparación con las típicas utilizadas en DLEED, el proceso seguido para la toma de imágenes del fondo difuso ha sido análoga a la descrita en el apartado 5.3, con la diferencia de que en este caso el tratamiento último de los datos no requiere la obtención de las funciones Y . Ya que en teoría será suficiente llevar a cabo la transformada de Fourier, modificada en fase, del diagrama DLEED para obtener directamente las posiciones relativas de los átomos de Oxígeno y Níquel. Esto supone que bastará tomar a energías arbitrarias, dentro de los márgenes escogidos, dos imágenes por energía: La de la superficie Ni(100) limpia y la de la superficie Ni(100) con Oxígeno adsorbido desordenadamente, cuyo cubrimiento se ha elegido de $\Theta = 0.1$ monocapas. Pues en principio la substracción de la imagen de la superficie limpia a la de la superficie cubierta permitirá eliminar la contribución, por una parte, de los reflejos del sustrato y, por otra, del fondo difuso inelástico (Subap. 5.2).

Siguiendo el razonamiento anterior se han tomado las imágenes del fondo difuso a $E = 430$ eV, 550 eV y 650 eV de la superficie Ni(100) con y sin adsorbato y se ha efectuado la sustracción de ambas, según se muestra en la figura 6.15 para la energía de 430 eV. En ella se puede apreciar cuál es el mayor problema que surge: La aparición de extensas zonas de intensidad negativa, "agujeros", en las posiciones donde se encontraban los reflejos del sustrato. El hecho de que sean más extensas de lo esperado es debido a que las intensidades de todos los reflejos, (con excepción en este caso del (11).) decrecen al aumentar el cubrimiento de Oxígeno y tal disminución es un orden de magnitud superior a la intensidad difusa. La aplicación de la transformada de Fourier sobre la imagen así obtenida conduciría obviamente a resultados falsos. Una solución posible a primera vista consiste en la interpolación de los "agujeros". Sin embargo la representación tridimensional del cuadrante superior derecho de la imagen tomada a 430 eV, una vez realizada la sustracción y con las intensidades negativas puestas a cero (véase la figura 6.16), hace abandonar tal intención: Es imposible predecir qué valores tomará el fondo difuso en regiones tan extensas, en puntos donde estaría situado, por ejemplo, el reflejo (12), así como tampoco es posible asegurar si las modulaciones que se producen son efectivamente originadas por el fondo difuso o resultado de la sustracción de los reflejos. Un aumento del cubrimiento de Oxígeno hasta 0.5 monocapas no proporciona mejores resultados, sino que por el contrario la disminución de la intensidad de los reflejos del sustrato con el cubrimiento hace aumentar el área de las zonas de intensidad negativa tras la sustracción. Además tal comportamiento se verifica a todas las energías, es decir no es posible encontrar una energía para que todos o gran parte de los reflejos mantengan constante su intensidad al aumentar el cubrimiento. Asimismo se ha efectuado incluso la transformación Fourier dada por (6.16) de una corona del diagrama DLEED medido a 430 eV, carente de intensidades negativas, y se ha conseguido reconstruir la imagen con resolución de 1 Å [131]. Recuérdese que la reconstrucción de una sección de holograma devuelve la imagen tridimensional, pero con peor resolución.

El tratamiento que finalmente ha resultado más apropiado consiste en "cortar" las intensidades de los reflejos, del diagrama obtenido para la superficie con cubrimiento, por medio de una interpolación de tipo "spline" bidimensional [132]. Tras una serie de pruebas se ha elegido la mejor imagen por comparación visual, pues no existe un procedimiento general para llevar a cabo la interpolación. Una vez efectuada ésta se ha multiplicado la imagen por una "ventana de Hanning" [127]. Con ello se pretende evitar al máximo la aparición de componentes de alta frecuencia que surgirían al ejecutar la transformada de Fourier, debidas



Ni(100) $\Theta = 0.1$ monocapas



Ni(100) limpia

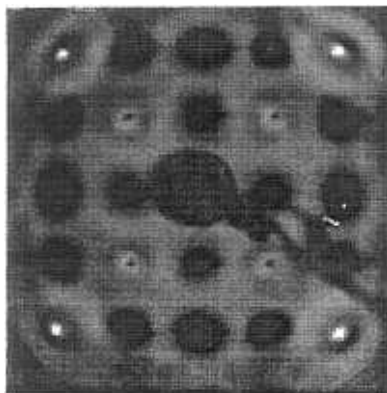


Figura 6.15: Substracción de la imagen de la superficie Ni(100) limpia a la imagen de la superficie cubierta, $\Theta = 0.1$ MC, medidas a $E = 430$ eV. Para esta energía el espacio recíproco se extiende entre $k_{x,y} = -2.5 \frac{2\pi}{a_{Ni}}$ y $k_{x,y} = 2.5 \frac{2\pi}{a_{Ni}}$. Debido a la disminución de la intensidad de los reflejos del sustrato con el cubrimiento aparecen regiones de intensidad negativa, “agujeros”, más grandes de lo esperado.

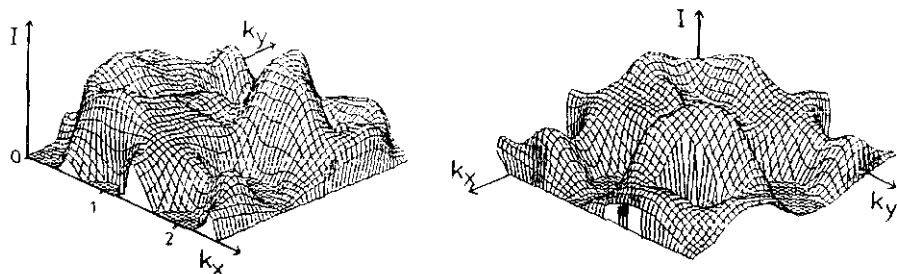


Figura 6.16: Representación tridimensional del cuadrante superior derecho de la imagen resultante en la figura 6.15, tras un promedio sobre tres cuadrantes. Las dos figuras se diferencian entre sí por una rotación de 90° .

al corte abrupto de los datos en el borde de la pantalla. La “ventana de Hanning” consiste en una función campana que toma el valor uno en el centro de la pantalla y baja suavemente a cero hasta alcanzar los bordes. Wei et al. [112] han propuesto la división de los datos por un factor $\cos \theta$, siendo θ el ángulo polar de detección (fig. 6.6), pero se ha considerado suficiente la multiplicación por la ventana de Hanning. En la figura 6.17 se muestra el resultado de estas operaciones para el diagrama tomado a 430 eV, el respectivo diagrama original a la mencionada energía se encuentra reproducido en la figura 6.7. A continuación se expone cómo llevar a cabo la reconstrucción de los hologramas, diagramas DLEED tratados, y se discutirán las imágenes holográficas obtenidas.

6.3.2 OBTENCIÓN DE LA IMAGEN HOLOGRÁFICA

Tras el tratamiento anterior se ha procedido a la transformación Fourier de los “hologramas resultantes”, según el algoritmo descrito en (6.16); donde se ha sustituido $U_0(k_x, k_y)$ por $I(k_x, k_y)$, siendo esta última la distribución de intensidades difusas una vez efectuadas la interpolación y la multiplicación por la ventana de Hanning. De las reconstrucciones en el espacio real así obtenidas se recogen en las figuras 6.18a y 6.18b las imágenes correspondientes a las energías $E \approx 550$ eV y $E = 650$ eV, donde se ha considerado un corte $z \approx -0.9$ Å, que pasa por la primera capa de átomos de Níquel. Se ha visto que una elección de z algo diferente, $\Delta z = \pm 0.1$ Å, no altera prácticamente los resultados. Este hecho radica en la relativamente baja resolución de que se dispone en tal dirección. Las posiciones esperadas

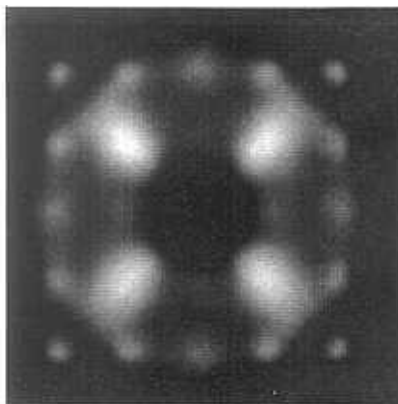


Figura 6.17: Diagrama DLEED a $E = 430$ eV resultado de eliminar los reflejos del sustrato, tras una interpolación B-spline y la multiplicación por la ventana de Hanning. El diagrama original correspondiente se muestra en la figura 6.7.

para los átomos de Níquel, respecto de la del Oxígeno, se encuentran indicadas por cruces y, como se puede apreciar en ambas figuras, ofrecen buena coincidencia con los máximos de intensidad obtenidos tras la reconstrucción. Se puede observar además que la resolución lateral que presenta la imagen correspondiente a $E = 650$ eV es algo mejor que la de la imagen obtenida para $E = 550$ eV, y alcanza un valor ligeramente inferior a 0.5 \AA . Cabe señalar que de acuerdo con la teoría desarrollada en 6.1.3, el máximo de intensidad central que aparece en el origen de coordenadas se debe a la onda de referencia emitida por el Oxígeno. El hecho de que se observe tan intenso incluso a alturas alejadas de $z = 0$ es consecuencia por una parte de no haber substraído la contribución RR^* de la onda de referencia en el tratamiento previo a la transformación de Fourier y, por otra parte, de la ya mencionada escasa resolución en el eje z . Estos aspectos se pueden apreciar con claridad en la figura 6.19, donde se encuentra representado un corte perpendicular a la superficie, con $x = y$ y z variable, para la reconstrucción del holograma a $E = 650$ eV. El desdoblamiento de la figura entorno de $z = 0$ recoge las imágenes virtual y real del objeto. Al igual que en las figuras 6.18a y 6.18b las posiciones esperadas de los átomos de Níquel han sido marcadas por cruces. Esta figura presenta un aspecto característico en forma de X, ya observado en la reconstrucción de hologramas generados por electrones de Kikuchi para la superficie $\text{Cu}(100)$ [107], y asimismo de acuerdo con la forma de las reconstrucciones que se obtendrán

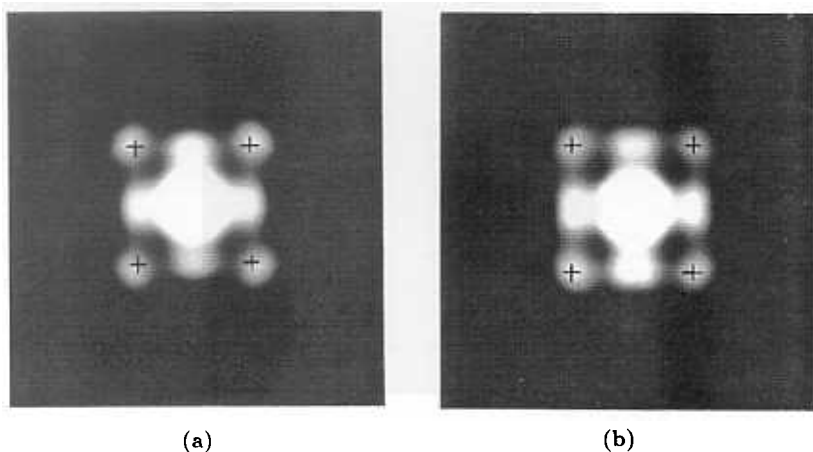


Figura 6.18: Reconstrucción holográfica de los diagramas medidos a $E = 550$ eV (a) y $E = 650$ eV (b), para un corte $z = -0.9$ Å, que pasa por la primera capa de átomos de Níquel. Las posiciones esperadas para ellos se indican con cruces.

por otro método en el capítulo 7. Se puede adelantar la conjetura de que mediante el teorema de Helmholtz-Kirchhoff se está reconstruyendo en realidad el frente de ondas dispersado por el objeto y no el objeto en sí. Es decir la reconstrucción del holograma nos ofrece una imagen de “la forma de dispersar de los átomos” y no exactamente de los propios átomos [133].

Una mejora de las imágenes del espacio real se podría conseguir perfeccionando el tratamiento previo de los datos: Así, por ejemplo, sería conveniente substraer al diagrama, $I(k_x, k_y)$, la contribución RR^* ocasionada por la onda de referencia, y dado que esta no es reproducible una buena aproximación consistiría en substraer el valor medio de la intensidad al conjunto del diagrama y tras ello normalizarlo, concluyendo sería más adecuado trabajar con $\chi(k_x, k_y) \equiv [I(k_x, k_y) - A]/A$ donde $I(k_x, k_y)$ es la intensidad detectada en el diagrama DLEED y A es su valor medio $A \equiv \iint I(k_x, k_y) dk_x dk_y$. $\chi(k_x, k_y)$ se conoce como “función de anisotropía” [112]. Otra posible mejora en el tratamiento previo de los datos, que se comentará con más detalle en el capítulo 7, consiste en la multiplicación de $I(k_x, k_y)$ por factores que permitan corregir el hecho, no tenido en cuenta, de que los átomos se comportan como dispersores anisótropos e introducen además un corrimiento en la fase de las ondas dispersadas [112 – 117]. Es decir, se debería compensar de alguna manera la dependencia

Figura 6.19: Reconstrucción holográfica del diagrama medido a $E = 650$ eV para un corte perpendicular a la superficie ($x = y$, $z = \text{variable}$), que pasa por el Oxígeno y dos átomos de Níquel vecinos. Las posiciones esperadas para los átomos de Níquel se indican por cruces.

debido a la fuerte influencia de los procesos inelásticos. Incluso a energías inferiores, a partir de 600 eV, ambas contribuciones comienzan a ser difíciles de separar y es imprescindible la medida a bajas temperaturas para minimizar los procesos inelásticos. Esta es la mayor limitación que a efectos prácticos presenta el nuevo método en la actualidad. El diseño de un detector semiesférico que recogiera la distribución completa de intensidad entre $\theta = +90^\circ$ y $\theta = -90^\circ$ permitiría alcanzar para tales energías una resolución lateral de como máximo 0.45 Å. (Como ha sido mencionado, una óptica convencional de LEED facilita la detección tan solo entre ángulos $\theta = 50^\circ$ y $\theta = -50^\circ$, lo que reduce el espacio recíproco disponible para una determinada energía.)

Aunque sería deseable una más alta resolución que fuera comparable con la de las técnicas indirectas DLEED y LEED, las imágenes de la superficie conseguidas por este método directo permiten restringir en gran medida el amplio espacio de los parámetros posibles que entran en un análisis estructural. En resumen, los resultados obtenidos en este capítulo constituyen la demostración experimental de la hipótesis desarrollada por Saldin y de Andrés. Y con el propósito de mejorar la resolución alcanzada, en el capítulo 7 se desarrolla un nuevo procedimiento de obtención de los hologramas.

7 HOLOGRAFÍA Y LEED CONVENCIONAL

En el capítulo anterior se ha demostrado experimentalmente la posibilidad de interpretar la distribución de intensidad difusa elástica, originada por un adsorbato desordenado, como holograma. Lo que permite, tras un tratamiento adecuado de los datos, recuperar la imagen real de la superficie efectuando una transformada de Fourier, modificada en la fase. No obstante, a parte de la dificultad que supone la detección de la intensidad difusa a altas energías, surge el problema de una limitada resolución, según se ha visto ésta alcanza como máximo 0.5 \AA . Con el propósito de superar ambos obstáculos, se desarrolla en este capítulo un método que permitirá, bajo condiciones específicas, obtener el diagrama de LEED difuso a altas energías a partir de la distribución de intensidades ocasionada por una superestructura, introduciéndose simultáneamente la posibilidad de aplicar la "interpretación holográfica" al diagrama convencional de LEED de la superestructura [111]. En el apartado 7.1 se verán los principios teóricos que apoyan el nuevo método y, en 7.2 y 7.3, se presenta su realización para la adsorción *ordenada* de Oxígeno sobre la superficie (100) del Níquel.

7.1 FONDO DIFUSO ELÁSTICO Y DIAGRAMA LEED DE UNA SUPERESTRUCTURA

Supóngase la presencia de un solo átomo (o molécula) adsorbido sobre un sustrato cristalino. Debido a la falta de simetría traslacional, el átomo de adsorbato genera una distribución de intensidad difusa elástica que se superpone a los reflejos del sustrato. La modulación espacial de esta distribución, que se representa en la figura 7.1a mediante las longitudes diferentes de los vectores, contiene la información de la geometría local de adsorción (Cap. 5). Si se aumenta el cubrimiento y se permite la ordenación de los átomos de adsorbato, la intensidad difusa elástica se atenúa, se "contrae", originándose los reflejos de la superestructura en direcciones determinadas por la simetría traslacional que presente la disposición del adsorbato. Este hecho se muestra esquemáticamente en la figura 7.1b, donde los vectores *continuos* representan las direcciones de interferencia constructiva que dan lugar a los puntos de difracción de Bragg de la superestructura, mientras que las intensidades que se producen en las direcciones señaladas por los vectores discontinuos desaparecen por interferencia destructiva. De esta sencilla descripción se deduce que las intensidades *relativas* que emergen

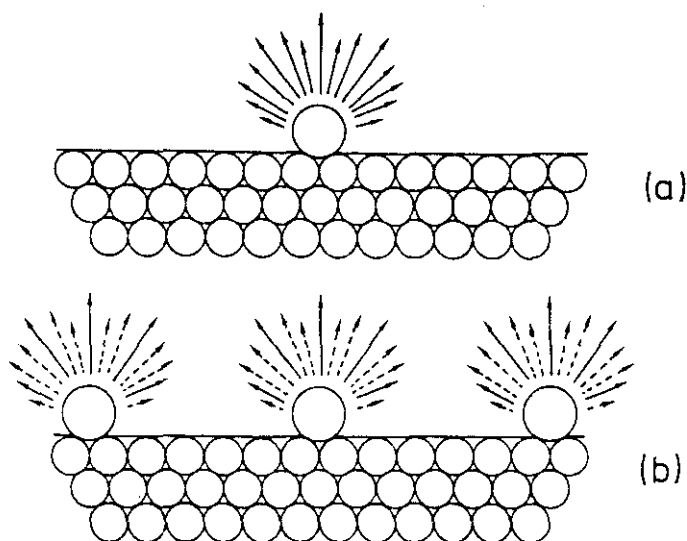


Figura 7.1: Representación esquemática de la generación del diagrama DLEED originado por un átomo de adsorbato (a) y del diagrama LEED de una superestructura (b).

en las distintas direcciones no deberían cambiar al producirse el orden del adsorbato. Naturalmente, esta aseveración es solo cierta en caso de que:

- (a) La dispersión múltiple en la capa de adsorbato sea despreciable.
- (b) Y siempre que la geometría local de adsorción no se vea modificada tras el proceso de orden.

Para el sistema de adsorción O/Ni(100), se ha demostrado que a cubrimientos suficientemente bajos $\Theta \leq \frac{1}{2}$ monocapa la hipótesis (a) es cierta [130]. Además de los análisis estructurales expuestos en el capítulo 3 para dicho sistema, se observa que la disposición local del Oxígeno en la fase desordenada coincide aproximadamente con la que presenta en ambas superestructuras, $c(2 \times 2)$ y $p(2 \times 2)$: posición "hollow" entre cuatro átomos de Níquel, aunque la altura del Oxígeno varía ligeramente en cada uno de los casos. Así pues

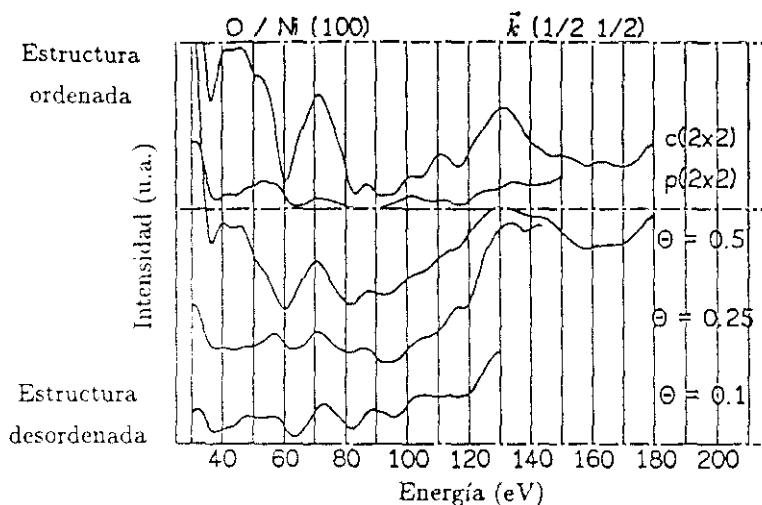


Figura 7.2: Comparación de las curvas $DI(E)$ en la posición $\vec{k} \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$ a distintos cubrimientos ($\Theta = 0.1, 0.25$ y 0.5 MC) con los espectros $I(E)$ del reflejo $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$ de las superestructuras $p(2 \times 2)$ y $c(2 \times 2)$ [130].

ambas hipótesis se verifican para la adsorción de Oxígeno sobre Ni(100). Dado que ambos supuestos son ciertos, de acuerdo con la descripción esquematizada en la figura 7.1, la forma de los espectros $I(E)$ de los reflejos $(h k)$ de la superestructura deberá ser muy similar a la de las curvas $DI(E)$ medidas en las mismas posiciones, $(h k)$, del espacio recíproco. En el subapartado 6.2.2 se ha comprobado experimentalmente este hecho para los reflejos $\left(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \right)$ y $\left(\frac{3}{2} \frac{1}{2} \right)$ de la $c(2 \times 2)$ y las curvas $DI(E)$ correspondientes, a altas energías. Análogamente a como se describió en 6.2.2, se ha encontrado la misma similaridad, a bajas energías, entre los espectros de los reflejos de la $p(2 \times 2)$ y las curvas $DI(E)$ del sistema desordenado en posiciones equivalentes del espacio recíproco [130]. Aunque en este caso la comprobación se haya efectuado a bajas energías, hasta 150 eV, según se muestra en la figura 7.2, no existen motivos para pensar que tal comportamiento sea diferente a altas energías.

Del razonamiento anterior se puede concluir que el diagrama LEED de la $p(2 \times 2)$ -O/Ni(100), medido a una determinada energía, proporcionará una red de puntos a partir

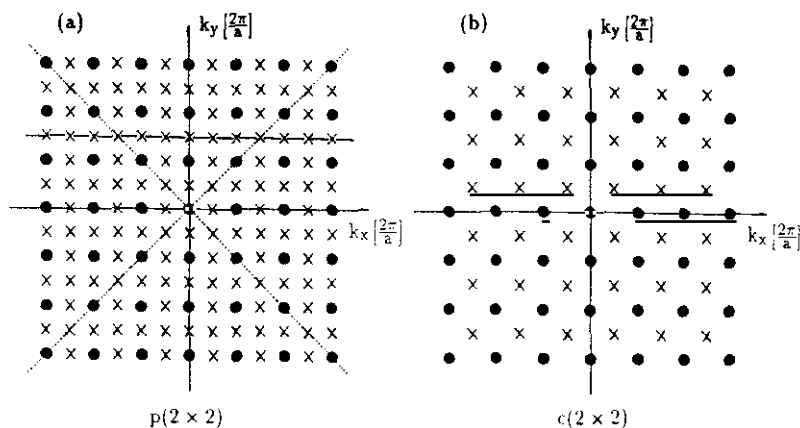


Figura 7.3: (a) Diagrama LEED de la superestructura $p(2 \times 2)$ -O/Ni(100), en él se indican con líneas de puntos los ejes de simetría adicionales y con la línea discontinua la localización del perfil $k_y = \frac{3}{2} \frac{2\pi}{a}$. (b) Diagrama LEED de la superestructura $c(2 \times 2)$ -O/Ni(100). En ambas se extiende el espacio recíproco entre $k_{x,y} = -3\frac{2\pi}{a}$ y $k_{x,y} = 3\frac{2\pi}{a}$. (\bullet) reflejo del sustrato, \times reflejo de la superestructura.)

de los que se puede interpolar la distribución de intensidad difusa del sistema de adsorción desordenada O/Ni(100) a dicha energía y para el mismo cubrimiento, $\Theta = 0.25$ monocapas. Esto será válido, una vez que se verifican las hipótesis (a) y (b), siempre que la red de la $p(2 \times 2)$ sea suficientemente densa, de modo que la modulación que ofrece la intensidad difusa sea completamente recogida por los puntos disponibles en la $p(2 \times 2)$. De acuerdo con el teorema de recolección de datos ("sampling theorem"), la frecuencia espacial mínima de toma de puntos, frecuencia de Nyquist, debe ser dos veces mayor que la frecuencia de modulación de la intensidad difusa [127]. Por otra parte la intensidad difusa se origina en un área entorno del átomo de adsorbato cuyo diámetro no puede ser mayor que el recorrido libre medio de los electrones, λ_m , pudiendo ser incluso menor, pues los electrones tras sufrir la dispersión en el adsorbato, son nuevamente dispersados por el sustrato. Entonces, teniendo en cuenta que $\lambda_m = k/(2V_{oi})$ siendo k el módulo del vector de onda y V_{oi} el potencial óptico [55], a energías del orden de cientos de electronvoltios se obtiene que λ_m es del orden

de $5 - 6 \text{ \AA}$, es decir, aproximadamente dos veces mayor que $a_{Ni} \approx 2.19 \text{ \AA}$. (Tras operar en el subap. 4.1.4 con unidades atómicas y con $k_r \approx k_i$.) Esto implica que, de acuerdo con lo observado experimentalmente [134], se producirá del orden de un máximo en la intensidad difusa, a lo largo de un eje lineal, por cada zona de Brillouin; de tal manera que serán suficientes los dos puntos por eje que presenta la $p(2 \times 2)$. Así pues la superestructura $p(2 \times 2)$ O/Ni(100) proporciona una red de puntos con la densidad mínima necesaria para *reproducir la distribución de intensidad difusa elástica del sistema de adsorción desordenada* O/Ni(100). La superestructura $c(2 \times 2)$, aunque es más intensa y por ello más sencilla de detectar que la $p(2 \times 2)$, con un máximo de difracción por eje no ofrece una densidad de reflejos suficiente que permita recuperar los oscilaciones de la intensidad difusa, (véase la figura 7.3a).

Por último, conviene señalar que en dicha red los "reflejos del sustrato" no deben ser considerados. Aunque a la intensidad de los reflejos $\{(10)\}$, $\{(20)\}$, $\{(30)\}$, ..., contribuyen los efectos de la superestructura, dado que se trata de intensidades y no de amplitudes, no es posible por sustracción de la superficie limpia eliminar la contribución del sustrato en tales puntos, dejando exclusivamente la del Oxígeno. Por ello dichos reflejos deberán ser ignorados y su contribución se obtendrá por interpolación como veremos en 7.3. En resumen, se evitará la dificultad de detectar la intensidad difusa a energías superiores a 650 eV, *recogiendo la distribución de intensidades que ofrecen los reflejos de la $p(2 \times 2)$ a tales energías*. Pues, por una parte, estos resultan más sencillos de medir al ser más intensos y, por otra, la sustracción del fondo inelástico se podrá efectuar con relativa facilidad. A continuación se expone el procedimiento experimental que ha hecho posible la recolección de los datos.

7.2 MEDIDA DE LA $p(2 \times 2)$ A ALTAS ENERGÍAS Y CORRECCIÓN DEL FONDO

Las condiciones iniciales del sistema coinciden con las descritas en 4.2.1, para la toma de espectros $I(E)$, con la salvedad de que el haz de electrones deberá presentar un enfoque óptimo a energías entre 400 eV y 1000 eV, aunque a cada una de las energías de interés se podrá mejorar por separado. Además, como ha sido mencionado en 6.2.2, el control de la

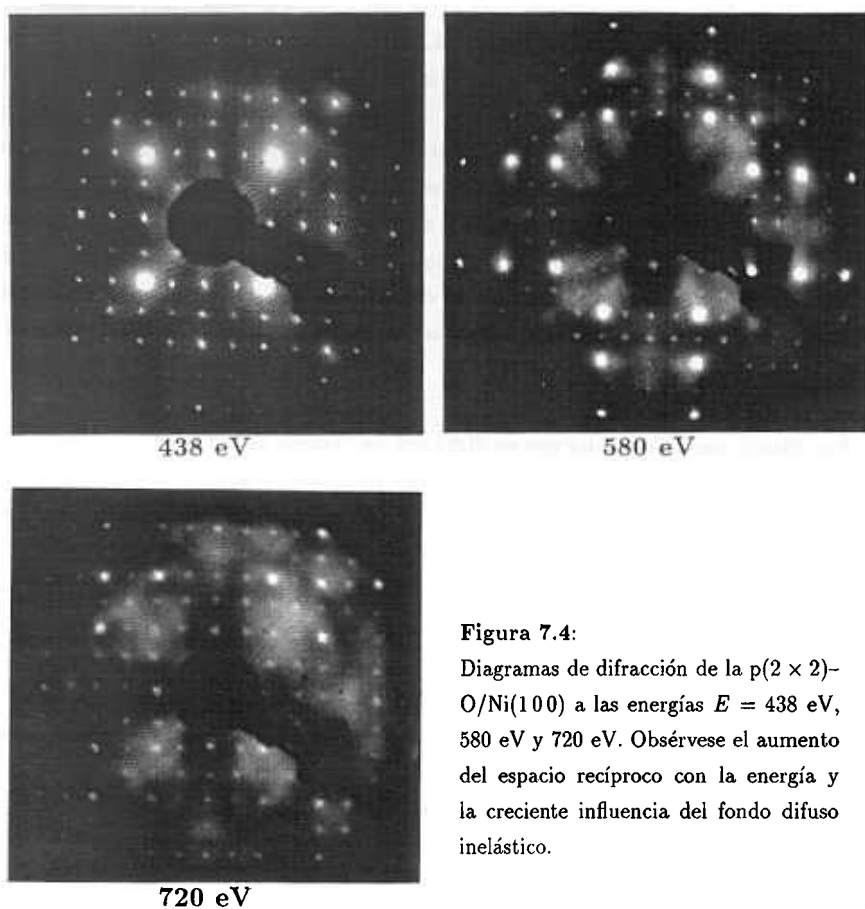


Figura 7.4:

Diagramas de difracción de la $p(2 \times 2)$ -O/Ni(100) a las energías $E = 438$ eV, 580 eV y 720 eV. Obsérvese el aumento del espacio recíproco con la energía y la creciente influencia del fondo difuso inelástico.

incidencia normal en la superficie Ni(100) se efectúa mediante cuatro reflejos equivalentes. Una vez dispuesto el sistema para la toma de imágenes completas de pantalla, se prepara la superestructura $p(2 \times 2)$ tal y como se indicó en el capítulo 3. En esta serie de experimentos el tamaño de las imágenes se ha elegido de 250×250 pixels y la imagen final resulta de un promedio de 1024 imágenes por energía, en lo que se invierten 20 s, al igual que se hizo en los experimentos de detección del fondo difuso.

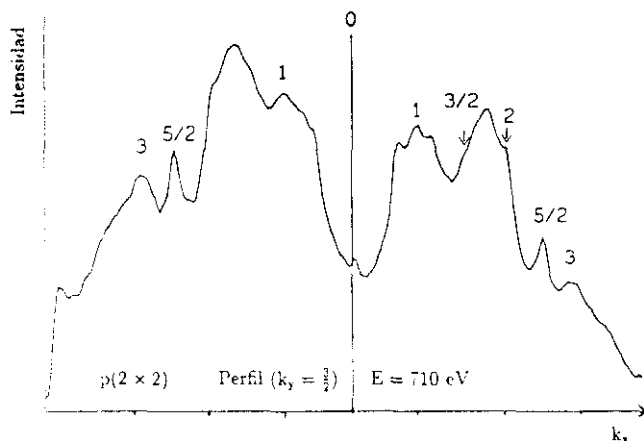


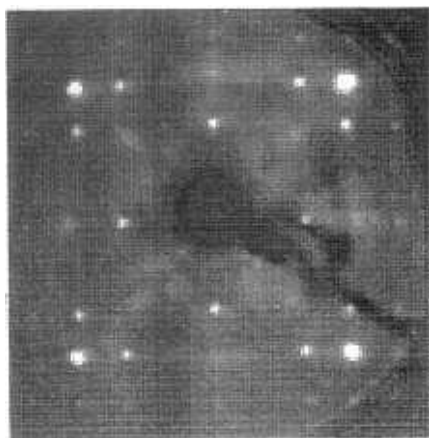
Figura 7.5: Perfil horizontal de intensidad para $k_y = \frac{3}{2}$ y k_x = variable, tomado en la $p(2 \times 2)$ -O/Ni(100) a $E = 710$ eV. Obsérvese que la fuerte influencia del fondo impide la medida fiable de las intensidades de los reflejos. Las posiciones de algunos de ellos se indican por la coordenada k_x . La localización del perfil se señala en la fig. 7.3a con una línea discontinua.

En estos experimentos se desea entonces conocer el valor de la intensidad de cada uno de los reflejos de la $p(2 \times 2)$ -O/Ni(100) a una determinada energía. Las energías de medida se han escogido superiores a 400 eV; ya que de acuerdo con lo expuesto en el apartado 6.2 para alcanzar una resolución lateral de al menos 0.6 Å es necesario medir en el espacio recíproco hasta los reflejos de tercer orden. En la figura 7.4 se muestran tres diagramas de difracción de la $p(2 \times 2)$ -O/Ni(100) a energías crecientes $E = 438$ eV, 580 eV, 720 eV en los que se puede comprobar el paulatino aumento del espacio recíproco. Por otra parte se observa el crecimiento con la energía del fondo difuso inelástico, es decir, de la intensidad del diagrama de Kikuchi. A partir de 700 eV, aproximadamente, la señal procedente de los reflejos es muy débil en comparación con la señal del fondo. Este efecto se hace patente en la figura 7.5 donde se ofrece un perfil horizontal de intensidad para $k_y = \frac{3}{2}$ y k_x = variable, tomado en la $p(2 \times 2)$ a $E = 710$ eV. Como se puede ver, algunos de los reflejos de la superestructura aparecen en los márgenes, en los flancos, de la intensidad de Kikuchi lo que imposibilita una determinación fiable de los mismos. Además de la presencia del fondo, para el caso particular de $E = 580$ eV, se puede apreciar en la figura 7.4 una gran influencia de los

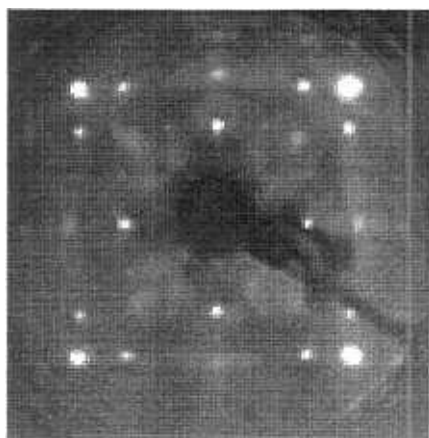
reflejos del sustrato, esta siempre se puede disminuir seleccionando una energía menos crítica. En cualquier caso ambos aspectos deberán ser considerados en la detección de la intensidad de los reflejos de la $p(2 \times 2)$.

Con tal propósito, de modo análogo a los experimentos de medida del fondo difuso, (Cap. 5), antes de tomar la imagen de la $p(2 \times 2)$ se recoge la imagen de la superficie limpia. La toma de ambos tipos de imágenes se efectúa a $T \approx 80$ K y tras las medidas de la imagen de la superficie limpia a las diferentes energías se calienta la muestra a 1400 K con el fin de desorber el gas residual eventualmente adsorbido. A continuación se prepara la $p(2 \times 2)$ -O/Ni(100), (Cap. 3), y se recogen las correspondientes imágenes a las mismas energías, teniendo en cuenta que el valor de I_0 a cada energía ha de coincidir con el registrado para la superficie limpia, aunque se produzcan ligeras variaciones de unas energías a otras. La idea final es mediante la sustracción de la imagen de la superficie limpia a la superficie cubierta eliminar la influencia del fondo difuso inelástico y de los reflejos del sustrato. En la figura 7.6 se ofrece el resultado de efectuar dicha sustracción para las imágenes de la $p(2 \times 2)$ y de la superficie limpia, recogidas a $E = 820$ eV. Como se puede apreciar, en la imagen resultante es ahora posible reconocer con facilidad los reflejos de la $p(2 \times 2)$. Sin embargo, debido a la gran disminución que sufre la intensidad de los reflejos del sustrato con el cubrimiento de Oxígeno, tras la sustracción aparecen en la imagen, al igual que se vio en 6.3.1 para los diagramas DLEED, extensas regiones de intensidad negativa cuya presencia afecta a parte de los reflejos de la superestructura. Por ello las intensidades de los reflejos de la $p(2 \times 2)$ colindantes con esas regiones no se pueden medir con fiabilidad. Seguidamente se justifica y expone el procedimiento llevado a cabo para evitar este problema.

Dado que la intensidad difusa elástica resulta de la adsorción *desordenada*, en nuestro caso de átomos de Oxígeno, se encuentra distribuida por todo el espacio recíproco y no "concentrada" formando puntos de difracción, por ello es al menos un orden de magnitud inferior a la intensidad de los reflejos de la superestructura, aunque presente sus mismas modulaciones. Este hecho conduce a pensar en la posibilidad de corregir el fondo inelástico mediante la sustracción de la imagen obtenida tras la adsorción desordenada. Pues, contrariamente a la disminución en intensidad que sufren los reflejos no fraccionarios como consecuencia de la adsorción de Oxígeno, la intensidad de Kikuchi no se ve prácticamente afectada ya que su origen es característico del sustrato, (Subap. 6.3.1), (véase la figura 7.8). En resumen, fundamentada en los motivos anteriores, se efectuará la corrección del fondo sustrayendo



$p(2 \times 2)\text{-O}$



$\text{Ni}(100)$ limpia

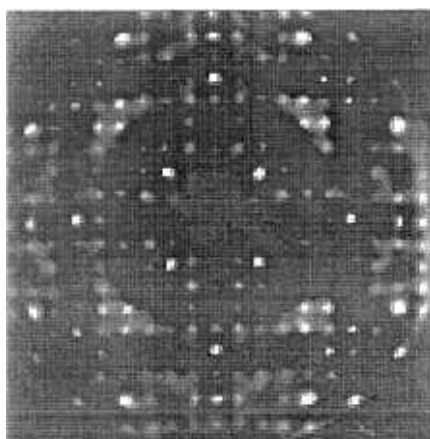


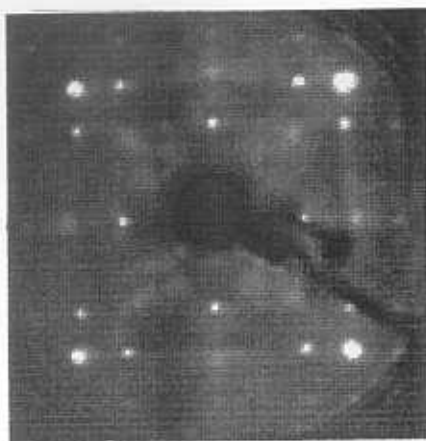
Figura 7.6: Substracción de la imagen de la superficie $\text{Ni}(100)$ limpia a la imagen de la superestructura $p(2 \times 2)\text{-O}/\text{Ni}(100)$, medidas a $E = 820$ eV. En la imagen diferencia es entonces posible distinguir los reflejos de la $p(2 \times 2)$. Debido a la disminución de la intensidad de los reflejos del sustrato con el cubrimiento aparecen regiones de intensidad negativa, que afectan a los reflejos colindantes de la superestructura.

a la imagen de la superestructura la imagen correspondiente a la adsorción desordenada de Oxígeno.

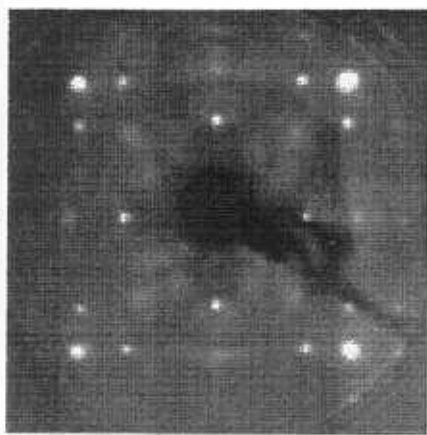
La toma de imágenes en este segundo caso se realiza de modo análogo al anterior descrito para la figura 7.6, pero en lugar de recogerse previamente la imagen de la superficie limpia se recoge la imagen de la fase desordenada. De manera que la intensidad primaria, I_0 , ha de coincidir nuevamente en la toma de ambas imágenes, de la fase ordenada y de la fase desordenada, a una misma energía; aunque puede variar de una energía a otra. Siguiendo este procedimiento, tras la adsorción desordenada de Oxígeno con $\Theta = 0.25$ monocapas, se han tomado las imágenes correspondientes a varias energías: $E(\text{eV}) = 430, 550, 650, 710, 730, 820, 890, 920, 950$ y 998 . Y después de elevar la temperatura a 500 K y permitirse la ordenación del Oxígeno, se han recogido las imágenes de la fase ordenada a esas mismas energías. Por ser la duración del experimento menor de 15 minutos la adsorción de gas residual se puede despreciar. (Para las tres primeras energías no es necesaria la corrección del fondo mediante sustracción, pues los reflejos de la $p(2 \times 2)$ se destacan sobre el mismo.)

En la figura 7.7 se muestra el resultado de la sustracción de la imagen de la fase desordenada $\text{O/Ni}(100)$ a la imagen de la superestructura $p(2 \times 2)\text{-O/Ni}(100)$, medidas ambas a 820 eV . En la "imagen diferencia" se puede observar un efecto de los reflejos del sustrato mucho menor del que se había apreciado en la figura 7.6 para la sustracción de la superficie limpia. Aunque todavía algunos de ellos son responsables de la aparición de zonas de intensidad negativa, estas son mucho menos extensas y no afectan a las intensidades de los reflejos de la $p(2 \times 2)$. Por ello ha sido posible detectar sin problemas la $p(2 \times 2)$ incluso a la energía de 998 eV . El límite que permite la fuente del cañón de electrones es 1000 eV .

Por último en la figura 7.8 se ofrece la sustracción de la imagen de la fase desordenada con $\Theta = 0.25$ monocapas de Oxígeno a la imagen de la superficie limpia, ambas medidas a 820 eV . En la imagen resultante no es posible apreciar ningún tipo de variación de la intensidad salvo en las posiciones de los reflejos del sustrato. Esta comprobación se ha ejecutado a todas las energías superiores a 650 eV , para las que la influencia del fondo inelástico impide la medida de los reflejos de la superestructura. Así pues, en las regiones donde son medidos los reflejos de la superestructura la intensidad no presenta modificaciones, y la corrección del fondo efectuada no altera las intensidades de los reflejos de la $p(2 \times 2)$ a energías superiores a 650 eV , para las que esta corrección del fondo es necesaria. A energías



$p(2 \times 2)\text{-O}$



$\Theta = 0.25$ monocapas

=

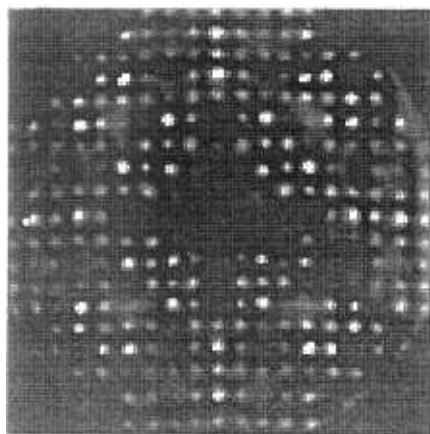
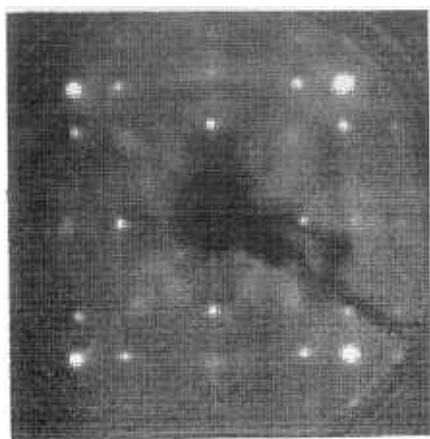
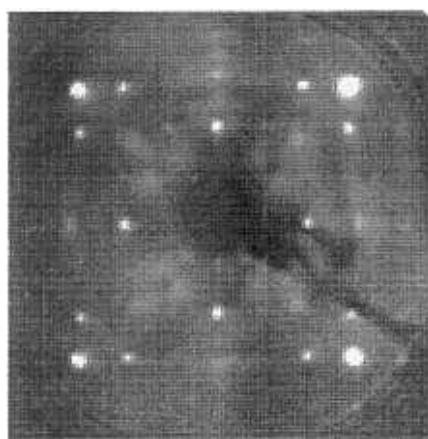


Figura 7.7: Substracción de la imagen de la fase desordenada O/Ni(100), $\Theta = 0.25$ MC, a la imagen de la superestructura $p(2 \times 2)\text{-O/Ni(100)}$, medidas a $E = 820$ eV. En la imagen diferencia se observan claramente los reflejos de la $p(2 \times 2)$. Al ser en ambas semejante la disminución de la intensidad de los reflejos del sustrato con el cubrimiento las zonas de intensidad negativa no son extensas y no afectan a los reflejos de la superestructura.



Ni(100) limpia



Θ 0.25 monocapas

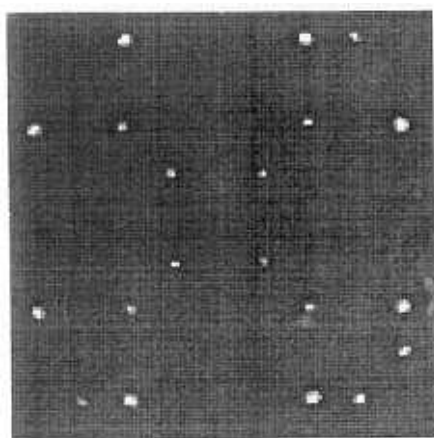


Figura 7.8: Substracción de la imagen de la fase desordenada O/Ni(100), $\Theta = 0.25$ MC, a la imagen de la superficie limpia, medidas a $E = 820$ eV. En la imagen diferencia no es posible observar ninguna variación de la intensidad, salvo en las posiciones de los reflejos del sustrato. Esto demuestra que el fondo difuso inelástico no es afectado por el bajo cubrimiento de Oxígeno.

inferiores los reflejos de la superestructura se destacan sobre el fondo inelástico y es posible su medida sin efectuar la substracción.

7.3 TRATAMIENTO Y RECONSTRUCCIÓN DE "HOLOGRAMAS LEED" EXPERIMENTALES

Una vez demostrada la posibilidad de medir la $p(2 \times 2)$ -O/Ni(100) a altas energías, este apartado tiene por finalidad describir el método de evaluar las intensidades de la superestructura y detallar el tratamiento previo de los datos antes de proceder a la reconstrucción de los "hogramas LEED", esto se recoge en 7.3.1. Y por otra parte en 7.3.2 se analizarán las imágenes holográficas obtenidas y se discutirán las limitaciones y posibles mejoras a realizar en la nueva teoría.

7.3.1 TRATAMIENTO DE LA $p(2 \times 2)$ -O/Ni(100): OBTENCIÓN DE LOS HOLOGRAMAS

Tras obtenerse la "imagen diferencia", según lo descrito en 7.2, las intensidades de los reflejos de la $p(2 \times 2)$ no se pueden determinar directamente de la misma. Para ello ha sido necesario medir el perfil de intensidad de cada línea de reflejos, resultado de la adición de tres perfiles colindantes de ancho un pixel y longitud $\Delta k_x = 2k_{x,max}$ dispuestos a lo largo de la línea deseada de reflejos. Es decir, cada perfil de intensidad se obtiene de la suma de tres perfiles vecinos de ancho un pixel, de modo que la sección de todos y cada uno de los reflejos de una línea queda abarcada en el ancho de tres pixels. Así cada línea de reflejos, desde $k_y = k_{y,max}$ hasta $k_y = -k_{y,max}$, da lugar entonces a un perfil horizontal de intensidad como el que se muestra en la figura 7.9 para $k_y = \frac{3}{2}\frac{2\pi}{a}$ y con $\Delta k_{x,max} = 2 \cdot \left(4.5\frac{2\pi}{a}\right)$. Este perfil corresponde a la línea discontinua de la figura 7.3a. Si se comparan las figuras 7.5 y 7.9 se ve que en esta última los reflejos de la superestructura son mucho más fáciles de discernir del fondo y su medida será fiable.

Tras la obtención de los perfiles horizontales de intensidad, correspondientes a todas las líneas de reflejos de una imagen completa de pantalla, se procede a la medida de las intensidades de los reflejos y a su promedio sobre los equivalentes. Dado que el ancho a

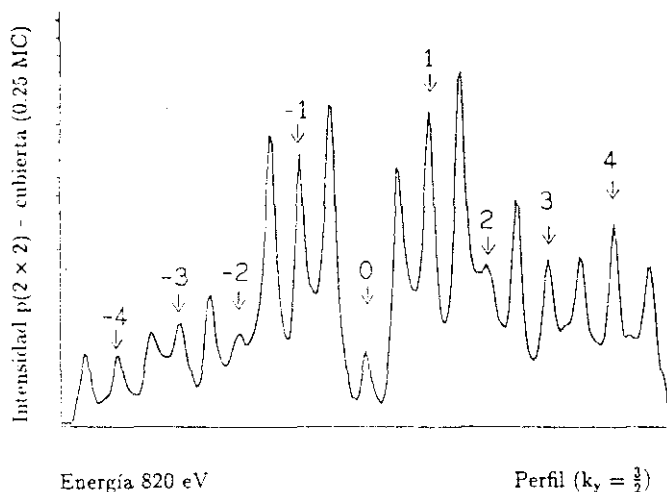


Figura 7.9: Perfil horizontal de intensidad para $k_y = \frac{3}{2}$ y $k_x = \text{variable}$, tomado en la $p(2 \times 2)\text{-O/Ni}(100)$ a $E = 820 \text{ eV}$, tras la corrección del fondo. Las posiciones de algunos de los reflejos se indican por la coordenada k_x . La localización del perfil se señala en la fig. 7.3a con una línea discontinua.

media altura de cada reflejo es aproximadamente el mismo para todos ellos, la intensidad se ha calculado midiendo las alturas de los reflejos. Y posteriormente se han promediado teniendo en cuenta la existencia de cuatro ejes de simetría, (véase la figura 7.3a): $k_x = 0$, $k_y = 0$ y las dos diagonales $k_x = k_y$ y $-k_x = k_y$. De tal manera que, salvo las intensidades situadas sobre los ejes, el resto resulta de un promedio sobre ocho reflejos. Las intensidades situadas en los ejes de simetría se obtienen, como es lógico, de un promedio sobre cuatro reflejos. Así, por ejemplo, las intensidades, $\bar{I}_{(1\ 3/2)}$ e $\bar{I}_{(3/2\ 3/2)}$, de los reflejos $(1\ \frac{3}{2})$ y $(\frac{3}{2}\ \frac{3}{2})$ resultan respectivamente de:

$$\begin{aligned} \bar{I}_{(1\ 3/2)} &= \frac{1}{8} \left[I_{(1\ 3/2)} + I_{(3/2\ 1)} + I_{(-3/2\ 1)} + I_{(1\ -3/2)} \right. \\ &\quad \left. + I_{(-1\ -3/2)} + I_{(-3/2\ -1)} + I_{(-1\ 3/2)} + I_{(3/2\ -1)} \right] \\ \bar{I}_{(3/2\ 3/2)} &= \frac{1}{4} \left[I_{(3/2\ 3/2)} + I_{(-3/2\ 3/2)} + I_{(3/2\ -3/2)} + I_{(-3/2\ -3/2)} \right] \end{aligned} \quad (7.1)$$

Este promedio permite disminuir los errores introducidos en la medida de las intensidades de los reflejos, pues como consecuencia de la inhomogeneidad de la pantalla la desviación cuadrática media puede alcanzar un 25%.

De acuerdo con lo expuesto en 7.1, del tratamiento anterior han de excluirse los reflejos del sustrato. Aunque a las intensidades de los reflejos que se producen en las posiciones (10), (20), (30)... no solo contribuye la dispersión originada por los átomos del sustrato sino también aquella ocasionada por la superestructura, dado que la pantalla detecta intensidades que se producen por la adición coherente de las amplitudes procedentes del adsorbato y del sustrato, el proceso de substracción no es suficiente para aislar en tales puntos la intensidad ocasionada por la superestructura. Así pues las intensidades en dichos puntos deberán ser interpoladas a partir de las correspondientes a los ocho reflejos vecinos. La interpolación realizada con tal fin ha sido lineal, considerando un peso 1 para las intensidades de los cuatro reflejos más próximos y un peso $\frac{1}{\sqrt{2}}$ para las otras cuatro. Por ejemplo, la intensidad de la posición (22), $I_{(22)}$, se ha calculado de la siguiente forma:

$$I_{(22)} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{2} + 1} \left[\frac{\bar{I}_{(3/2\ 2)} + \bar{I}_{(2\ 5/2)} + \bar{I}_{(5/2\ 2)} + \bar{I}_{(2\ 3/2)}}{4} + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\bar{I}_{(3/2\ 3/2)} + \bar{I}_{(3/2\ 5/2)} + \bar{I}_{(5/2\ 5/2)} + \bar{I}_{(5/2\ 3/2)}}{4} \right] \quad (7.2)$$

Una vez ejecutado este algoritmo se obtiene la matriz de intensidades de la $p(2 \times 2)$, cuya dimensión, dirigiéndose de los valores $k_{x,max}$ y $k_{y,max}$ alcanzados, es decir de la energía a la que se ha tomado la imagen. En la tabla 7.1 se ofrecen los valores de $k_{x,max} = k_{y,max}$ conseguidos para cada una de las energías a las que se han efectuado los experimentos, junto con la dimensión de la matriz de intensidades de la $p(2 \times 2)$ en cada caso y la resolución correspondiente. Aunque k siempre crece con la energía, se indica sólo el valor de $k_{x,max}$ para el último reflejo detectado sobre la pantalla.

Aunque la distribución de intensidades de la $p(2 \times 2)$, una vez interpolados los reflejos de la superestructura, ya se puede tratar como un holograma DLEED, es conveniente realizar una segunda interpolación de "un punto entre cada dos". Esta tiene la finalidad de evitar el solapamiento de altas frecuencias, "aliasing", tras ejecutar la transformada de Fourier, debido al corte abrupto de los datos y al número limitado de los mismos [127]. Naturalmente esta segunda interpolación, llevada a cabo mediante un "spline" bidimensional, sólo contribuye a la mejora de la imagen y no altera la resolución. La dimensión de la matriz de intensidades

Tabla 7.1: Valores de la energía, E , para los que se ha medido la $p(2 \times 2)$ -O/Ni(100), junto con el espacio recíproco abarcado y la resolución lateral alcanzada en cada caso. Se incluyen las dimensiones respectivas de la matriz de intensidades simple (dim_1) y de la interpolada (dim_2).

$E(\text{eV})$	$k_{x,\text{max}} = k_{y,\text{max}}$ ($2\pi/a_{\text{Ni}}$)	dim_1	dim_2	Resolución lateral (\AA)
430	3.0	13×13	25×25	0.60
550	4.0	17×17	33×33	0.44
650	4.0	17×17	33×33	0.44
710	4.0	17×17	33×33	0.44
730	4.5	19×19	37×37	0.40
820	4.5	19×19	37×37	0.40
890	5.0	21×21	41×41	0.35
920	5.0	21×21	41×41	0.35
950	5.0	21×21	41×41	0.35
998	5.0	21×21	41×41	0.35

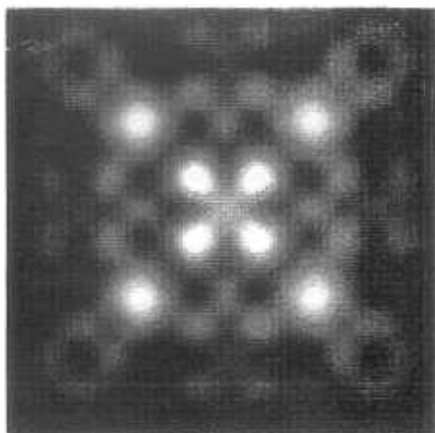
tras la segunda interpolación, dim_2 , se recoge en la tabla 7.1. En la figura 7.10 se encuentran representados los “hogramas LEED de la $p(2 \times 2)$ ” obtenidos para las diez energías de la tabla 7.1 después de los dos procesos de interpolación. Para su representación en la figura 7.10 ha sido necesario lógicamente interpolar hasta conseguir una imagen “visible” de 250×250 pixels.

La reproducibilidad de los “hogramas” obtenidos a una misma energía queda reflejada por un factor $R_P = 0.02$ (Cap. 5). Para cada energía se han realizado al menos dos hogramas. Además, como era de esperar, para la energía de 430 eV, por ejemplo, se observa un gran acuerdo de los “hogramas DLEED y LEED”, compárese la figura 6.17 con el “hograma LEED” a 430 eV de la figura 7.10. Recuérdese que los “hogramas LEED” han de coincidir con los “hogramas DLEED” que se obtendrían a partir de medidas del fondo difuso si fuera posible su detección.

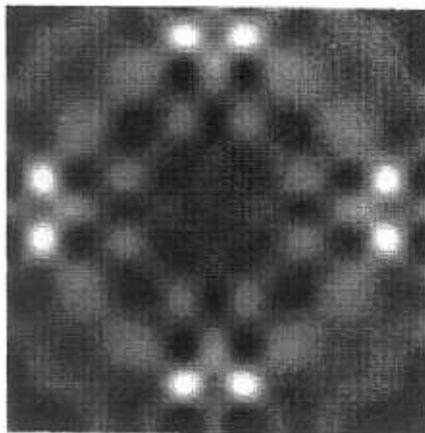
7.3.2 RECONSTRUCCIÓN DE LOS “HOLOGRAMAS LEED”

La reconstrucción de los hologramas LEED se ha efectuado del mismo modo que la de los hologramas DLEED, haciendo uso de la transformada de Fourier dada por 6.16 gracias a un algoritmo FFT [127]. En este caso $U_0(k_x, k_y)$ ha sido sustituida por la matriz de intensidades de la $p(2 \times 2)$, tras los dos procesos de interpolación. En la figura 7.11 se encuentran representados las imágenes holográficas, $|U(x, y)|$, resultantes para las distintas energías. El parámetro z ha sido elegido $z = -0.8 \text{ \AA}$, es decir, las representaciones corresponden a un plano paralelo a la superficie que pasa por la primera capa de átomos de Níquel. Nuevamente, al igual que se comentó en 6.3.2, una elección de z algo diferente, $\Delta z = \pm 0.1 \text{ \AA}$, no altera prácticamente los resultados debido a la baja resolución en la dirección perpendicular a la superficie. Las posiciones esperadas para los átomos de Níquel, respecto de la del Oxígeno, se han señalado con cruces. Además, puesto que según las energías se dispone de una región del espacio real algo diferente, se encuentra indicada como referencia la longitud de 1 \AA mediante una línea blanca en la parte inferior izquierda de cada imagen.

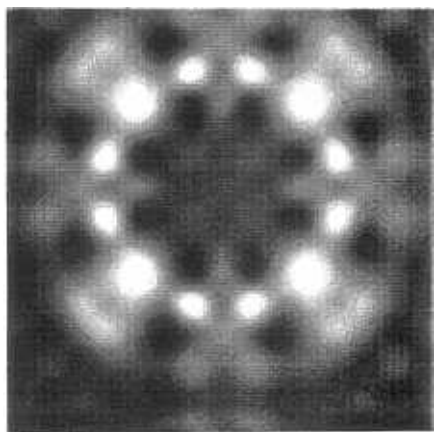
Se puede observar que para las imágenes holográficas correspondientes a las energías $E = 550 \text{ eV}$, 820 eV y 890 eV los máximos de intensidad de los átomos de Níquel aparecen en las posiciones esperadas, y en el resto de los casos se aprecian ligeros desplazamientos en dirección radial “hacia dentro” o “hacia fuera”. Estos desplazamientos se hallan, no obstante, dentro de la resolución disponible en cada caso. (En la tabla 7.1 se muestra la resolución alcanzada para cada energía.) Se podría pensar que la aparición de los máximos correspondientes a los átomos de Níquel en posiciones ligeramente distintas es consecuencia de que la $p(2 \times 2)$ proporciona una densidad de puntos demasiado baja como para reproducir las oscilaciones del fondo difuso [22]; lo que muy probablemente sea cierto para algunas energías si se tiene en cuenta que posibles máximos de la intensidad difusa en las posiciones de los reflejos del sustrato no pueden ser reproducidas perfectamente por interpolación. Sin embargo los desplazamientos en las posiciones relativas de los átomos que tienen lugar en la imagen holográfica no solo se han constatado tras la reconstrucción aquí descrita de los “hologramas LEED” experimentales, sino también tras aplicar el mismo procedimiento al diagrama del fondo difuso elástico *simulado teóricamente* para el mismo sistema O/Ni(100) y a altas energías [3], (Cap. 6). Por ello y dado que asimismo se han observado en simulaciones efectuadas para otros sistemas [118, 112], la presencia de los desplazamientos se atribuye a no haber considerado ni la dependencia con \vec{k} ni el corrimiento de fase característicos de



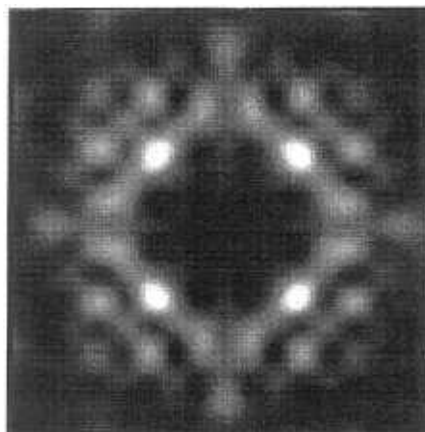
430 eV



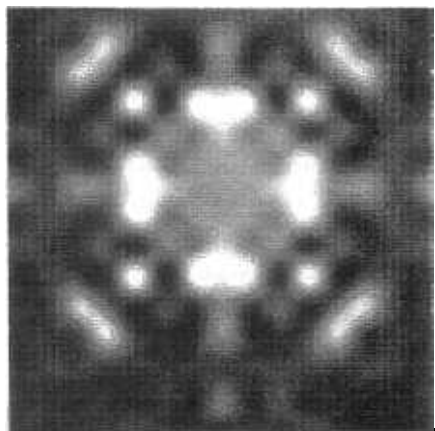
710 eV



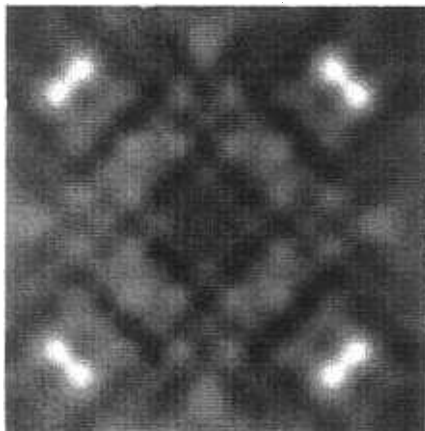
550 eV



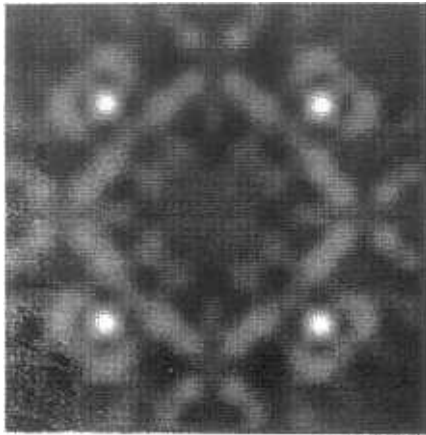
730 eV



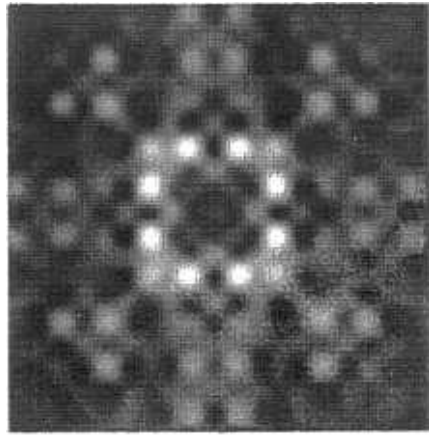
650 eV



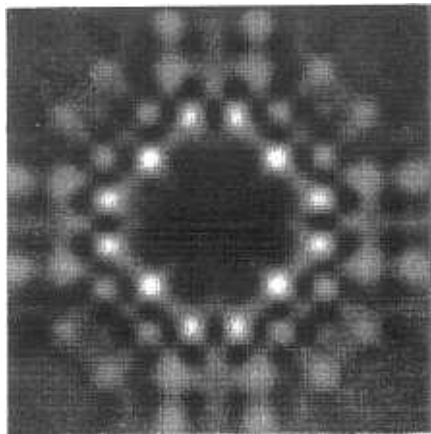
820 eV



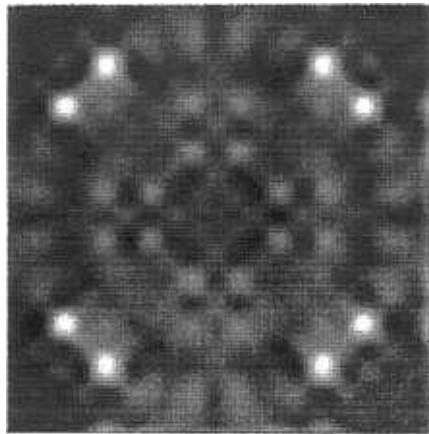
890 eV



950 eV



920 eV



998 eV

Figura 7.10: “Hologramas LEED” obtenidos a partir de la $p(2 \times 2)$ -O/Ni(100) a distintas energías, tras los dos procesos de interpolación. El espacio recíproco varía de unos a otros según se indica en la tabla 7.1.

las amplitudes de dispersión $F_i(\vec{k})$. Es decir, la tercera y última aproximación al final del subapartado 6.1.3 es demasiado fuerte.

En recientes trabajos teóricos realizados en este campo se ha propuesto dividir el holograma, concretamente $\chi(k_x, k_y)$, (Cap. 6), por los factores atómicos de dispersión y por los corrimientos de fase que conllevan [113 – 118]. Pues en principio se piensa que por tratarse de energías cinéticas relativamente altas domina el scattering simple, esto significa que los procesos de scattering van a estar fundamentalmente marcados por la forma de los factores atómicos de dispersión, y el scattering múltiple no será importante. Lo que supone que en las amplitudes de dispersión $F_i(\vec{k})$, donde teóricamente se incluyen los efectos del scattering múltiple, dominará la contribución de los factores atómicos de dispersión. En esta línea, Fadley et al. han analizado teóricamente la influencia que el scattering múltiple ocasiona sobre hologramas simulados en los que el átomo emisor, el “átomo fuente de electrones” se encuentra en el interior del material “geometría de forwardscattering”, (como es el caso de los diagramas de Kikuchi [107] o de difracción de fotoelectrones [108]). Y concluyen que su influencia contribuye paradójicamente a un corrimiento de las posiciones en la dirección *correcta*, frente a los hologramas simulados considerando scattering simple exclusivamente. Pues para tal geometría los procesos de dispersión múltiple en realidad originan una “desfocalización” de los recorridos de los electrones.

La idea de que los factores atómicos de dispersión son los responsables de los desplazamientos en las posiciones de los máximos, parece estar asimismo corroborada por la forma elipsoidal que presentan los átomos en las figuras 6.19 y 7.12. En esta última se ofrece un corte por un plano, $x = y$ y z variable, perpendicular a la superficie, que pasa por el átomo de Oxígeno y por tres átomos de Níquel, cuyas posiciones esperadas están indicadas por cruces. Esta imagen corresponde a la reconstrucción del holograma conseguido para $E = 820$ eV. Al igual que en 6.19 se vuelve a producir un desdoblamiento de la figura entorno a $z = 0$ debido a la formación de las imágenes real y virtual del objeto. Por causa de la diferencia de escalas en los dos ejes de la figura todavía se hace más patente la limitada resolución a lo largo del eje z . Desgraciadamente, salvo para la reconstrucción de diagramas de Kikuchi [107], en el resto de los análisis tanto teóricos como experimentales realizados hasta la fecha la imagen en este plano deja todavía mucho que desear. Aunque se han conseguido notorias mejoras tras la corrección del holograma mediante los factores atómicos de dispersión [113].

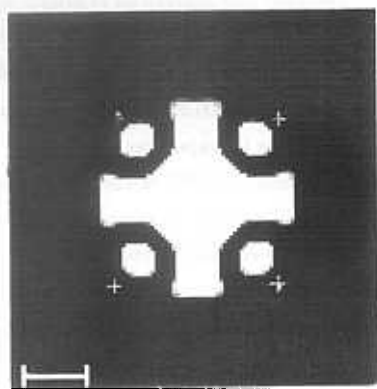
Cabe recordar asimismo que el máximo de intensidad que aparece en el origen de coordenadas corresponde a la onda de referencia emitida por el Oxígeno. Pues en estos hologramas, como en los de DLEED, tampoco se ha eliminado previamente la contribución RR^* . Del mismo modo que se comentó en el caso de las “hologramas DLEED”, en la reconstrucción de los “hologramas LEED” sería igualmente conveniente trabajar con $\chi(k_x, k_y)$ en lugar de con $I(k_x, k_y)$. Parece entonces que la segunda aproximación, $|R|^2 \approx$ etc., realizada al final del subapartado 6.1.3, es adecuada y en principio, con el fin de mejorar las imágenes, sería suficiente sustraer al holograma la contribución RR^* , es decir, reconstruir $\chi(k_x, k_y)$. En este sentido sería también de gran utilidad promediar los hologramas conseguidos a distintas energías, pues dado que $F_0(\vec{k})F_0^*(\vec{k})$ es diferente para cada energía su efecto tenderá a compensarse en el promedio [135].

Finalmente es interesante comentar cuáles son las implicaciones de la primera aproximación, expuesta en 6.1.3. De acuerdo con ella se ha supuesto que el término OO^* no es relevante en la reconstrucción del holograma, por ser el campo de ondas O resultado de un proceso de *backscattering* en el sustrato una vez que ha sido dispersado por el adsorbato. Es decir, su amplitud será siempre menor que la de la onda de referencia, ya que esta procede directamente del adsorbato. En cualquier caso, si se analiza detenidamente el término OO^* de (6.21) se tiene que:

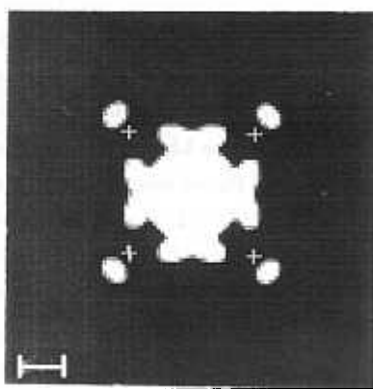
$$OO^* = \sum_{i \neq 0} \sum_{j \neq 0} F_i(\vec{k}) F_j^*(\vec{k}) e^{i\vec{k}(\vec{r}_j - \vec{r}_i)} \quad (7.3)$$

Al efectuar la reconstrucción del holograma, siempre que las $F_i(\vec{k})$ sean suficientemente grandes, la transformada de Fourier de OO^* , originará máximos en posiciones $\vec{r} = \pm(\vec{r}_j - \vec{r}_i)$. Pues en realidad la transformada de Fourier de OO^* juega el papel de la función de Patterson, o función de autocorrelación. Afortunadamente en la geometría de *backscattering* analizada las amplitudes $F_i(\vec{k})$ son en buena aproximación resultado de un proceso de retrodispersión y su producto se puede despreciar frente al valor de la onda de referencia. Sin embargo no ocurre lo mismo en “geometrías de *forwardscattering*” donde el átomo emisor se encuentra dentro del sólido y las $F_i(\vec{k})$ pueden tomar valores altos, en tales geometrías este fenómeno deberá ser tenido en cuenta [118]. No obstante, ni en el análisis de los resultados aquí expuestos ni en los obtenidos del estudio de diagramas de Kikuchi o de electrones Auger se ha observado la aparición de máximos en posiciones autocorrelacionadas $\vec{r} = \pm(\vec{r}_j - \vec{r}_i)$ [135].

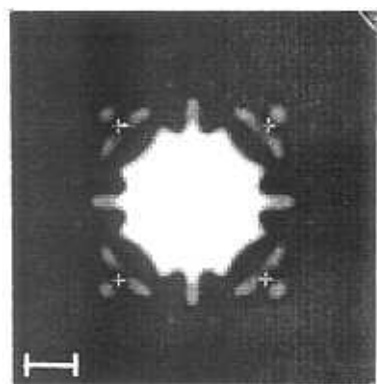
Aunque muchas mejoras quedan por hacer, se ha demostrado experimentalmente que el diagrama de LEED difuso puede ser interpretado como holograma y además se ha extendido



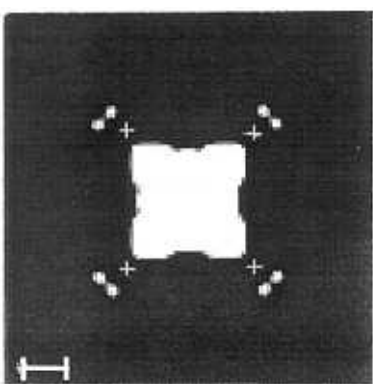
430 eV



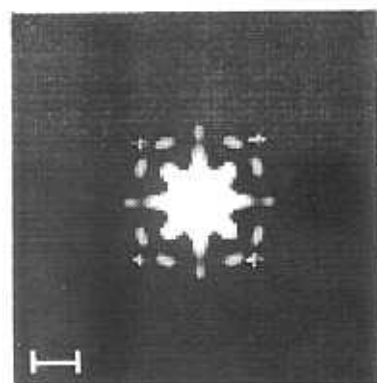
710 eV



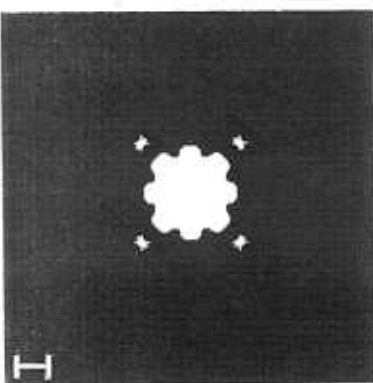
550 eV



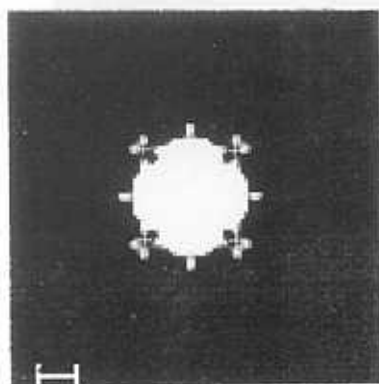
730 eV



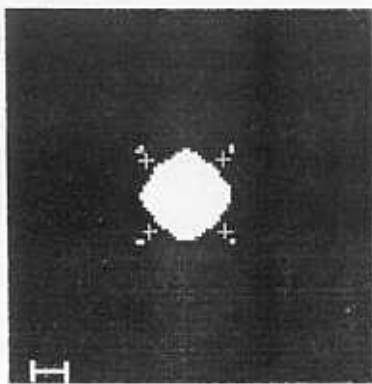
650 eV



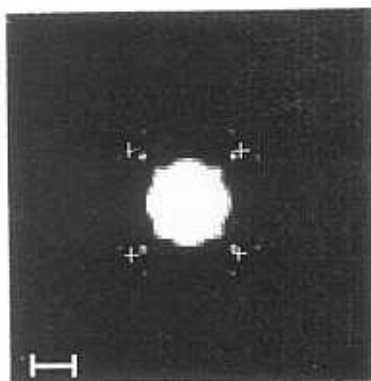
820 eV



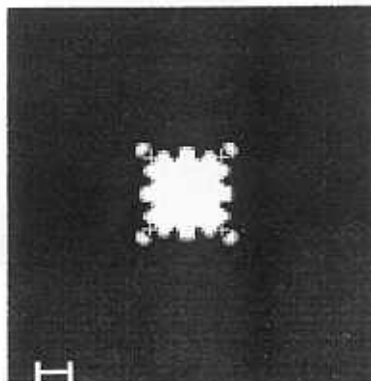
890 eV



950 eV



920 eV



998 eV

Figura 7.11: Imágenes holográficas que corresponden a un corte por un plano, $z = -0.8 \text{ \AA}$, paralelo a la superficie que pasa por la primera capa del sustrato. Las posiciones esperadas de los átomos de Níquel se indican con cruces. En la parte inferior izquierda de cada imagen se encuentra como referencia la longitud de 1 \AA .

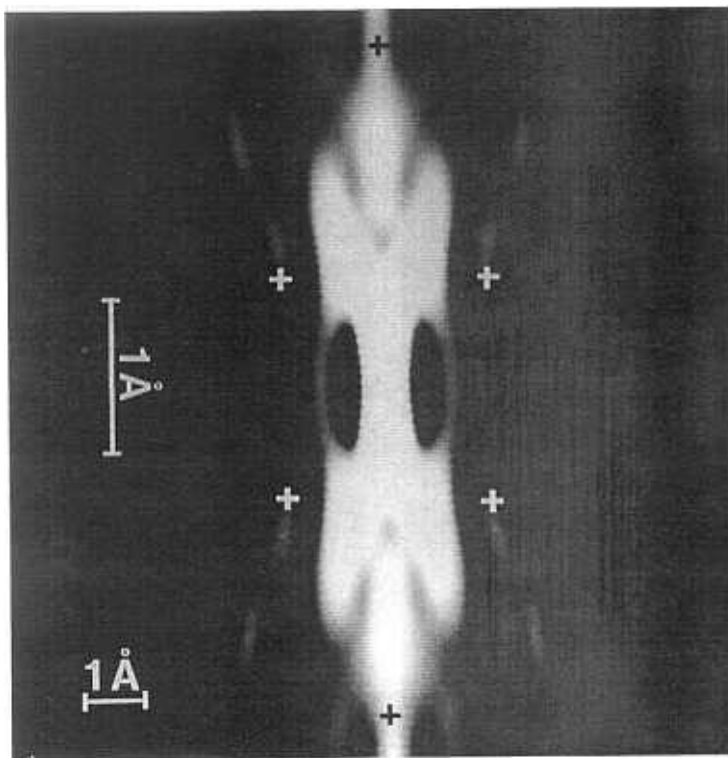


Figura 7.12: Reconstrucción del holograma que corresponde a un corte por un plano, $x = y$ y z variable, perpendicular a la superficie que pasa por el átomo de Oxígeno y por tres átomos de Níquel. Las posiciones esperadas de estos últimos se indican con cruces. El desdoblamiento de la figura entorno a $z = 0$ surge de la formación de las imágenes real y virtual.

esta interpretación, bajo condiciones muy especiales, al diagrama LEED de una superestructura lo que ha permitido aumentar la resolución. La gran ventaja que la “interpretación holográfica” ofrece es la rapidez con que se puede recuperar la imagen real de la superficie. Pues la transformada de Fourier de una imagen de 256×256 puntos, por ejemplo, mediante

un algoritmo de FFT, requiere unos segundos de cálculo. Por otra parte este método directo ofrece la posibilidad de obtener una imagen tridimensional, no obstante en este sentido queda todavía gran camino por recorrer... En resumen el nuevo método, aunque en sus inicios, permite restringir enormemente el espacio de los parámetros posibles en un análisis estructural mediante la técnica LEED y esto en breve tiempo de cálculo.

8 CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han expuesto las posibilidades que ofrece actualmente la técnica LEED en el caso particular del análisis estructural de la fase ordenada $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -O/Ni(111). De ella se ha podido determinar, con una precisión de $\pm 0.02 \text{ \AA}$, la localización del Oxígeno en posición "hollow fcc" a una altura de 1.08 \AA sobre la primera capa de átomos de Níquel. Además se ha comprobado la no reconstrucción del sustrato, hecho debido muy probablemente a que todos los átomos del mismo están coordinados con el Oxígeno; contrariamente a lo que ocurre en la $p(2 \times 2)$ O/Ni(111), para la que el 25% de los átomos de Níquel de la primera capa no se encuentran coordinados con el Oxígeno. El tiempo íntegro de cálculo invertido en esta caracterización estructural ha sido aproximadamente 100 horas de CPU en un CRAY.

Partiendo de los fundamentos del LEED convencional se han desarrollado los principios en que se basa la técnica de análisis del fondo difuso elástico, DLEED, con cuyo apoyo es posible resolver la estructura *local* de sistemas de adsorción desordenada. Las bases experimentales de este reciente método se han particularizado al sistema de adsorción desordenada O/Ni(111). El mayor inconveniente que se plantea es la necesidad nuevamente de largo tiempo computacional.

Frente a las técnicas *indirectas* de análisis de los diagramas LEED y DLEED se ha estudiado, desde un punto de vista experimental, la nueva hipótesis teórica que permite interpretar el fondo difuso elástico originado por un adsorbato situado sobre una superficie cristalina como holograma de la misma. Bajo condiciones restringidas, se ha extendido esta interpretación al diagrama LEED de una superestructura, lo que ha permitido mejorar la resolución. La importancia de la "interpretación holográfica" radica en que es relativamente sencillo y requiere breve tiempo de cálculo extraer *directamente* información de la superficie, pues para reconstruir el holograma basta efectuar una transformada de Fourier modificada en la fase.

Con el propósito de verificar la nueva hipótesis se han desarrollado experimentos DLEED del sistema de adsorción desordenada O/Ni(100). En ellos ha sido especialmente importante lograr un ajuste óptimo de los parámetros experimentales, dada la enorme dificultad que supone la detección del fondo difuso elástico a altas energías. Se ha visto que altas energías,

entre 500 eV y 1000 eV, son necesarias para obtener una resolución adecuada (≈ 0.5 Å) tras reconstruir el holograma. A tales energías el diagrama DLEED presenta una gran influencia de los reflejos del sustrato y del fondo difuso inelástico (diagrama de Kikuchi). No obstante una detenida selección de las energías de medida ha conducido a realizar los experimentos a 430 eV, 550 eV y 650 eV. A partir de 650 eV el fondo difuso inelástico impide la realización de medidas DLEED fiables. Una vez efectuado el tratamiento de los "hologramas-DLEED" y la posterior reconstrucción de los mismos mediante la transformación de Fourier, se han obtenido las posiciones de los átomos en la superficie con resolución de 0.5 Å.

A fin de mejorar la resolución, se ha estudiado experimentalmente la posibilidad de reproducir el fondo difuso elástico del sistema O/Ni(100) a partir de la distribución de intensidades originada por los reflejos de la superestructura $p(2 \times 2)$ O/Ni(100) a energías de hasta 1000 eV, energía para la que la resolución lateral es de 0.35 Å. El holograma se obtiene directamente de la $p(2 \times 2)$ tras eliminar por interpolación los reflejos del sustrato. Aunque de este modo se puede mejorar la resolución este tratamiento solo es factible en caso de que:

- (a) La dispersión múltiple en la capa de adsorbato sea despreciable. (Condición también necesaria en el caso de adsorción desordenada.)
- (b) El adsorbato mantenga en la superestructura la misma disposición geométrica local que en estado desordenado.
- (c) La densidad de reflejos de la superestructura sea suficientemente alta de modo que las oscilaciones del fondo difuso a altas energías, puedan ser aproximadas por la distribución de intensidades proporcionada por los reflejos de la superestructura.

Dado que las tres condiciones se cumplen en el caso de la $p(2 \times 2)$ -O/Ni(100) se han llevado a cabo los experimentos pertinentes para su detección a diez energías distintas. De entre ellas se muestran los resultados más representativos en la figura 8.1. A la izquierda se encuentran los hologramas obtenidos a partir de la $p(2 \times 2)$ para las energías $E = 430$ eV, 710 eV y 820 eV. A la derecha se ofrecen las respectivas imágenes holográficas, fruto de reconstruir los hologramas mediante la *transformada de Fourier modificada en la fase*. Estas últimas corresponden a un plano paralelo a la superficie que pasa por la primera capa de átomos de Níquel, cuyas posiciones esperadas se indican por cruces. De esta manera se han obtenido las posiciones de los átomos en la superficie con una resolución que varía entre 0.6 Å y 0.35 Å.

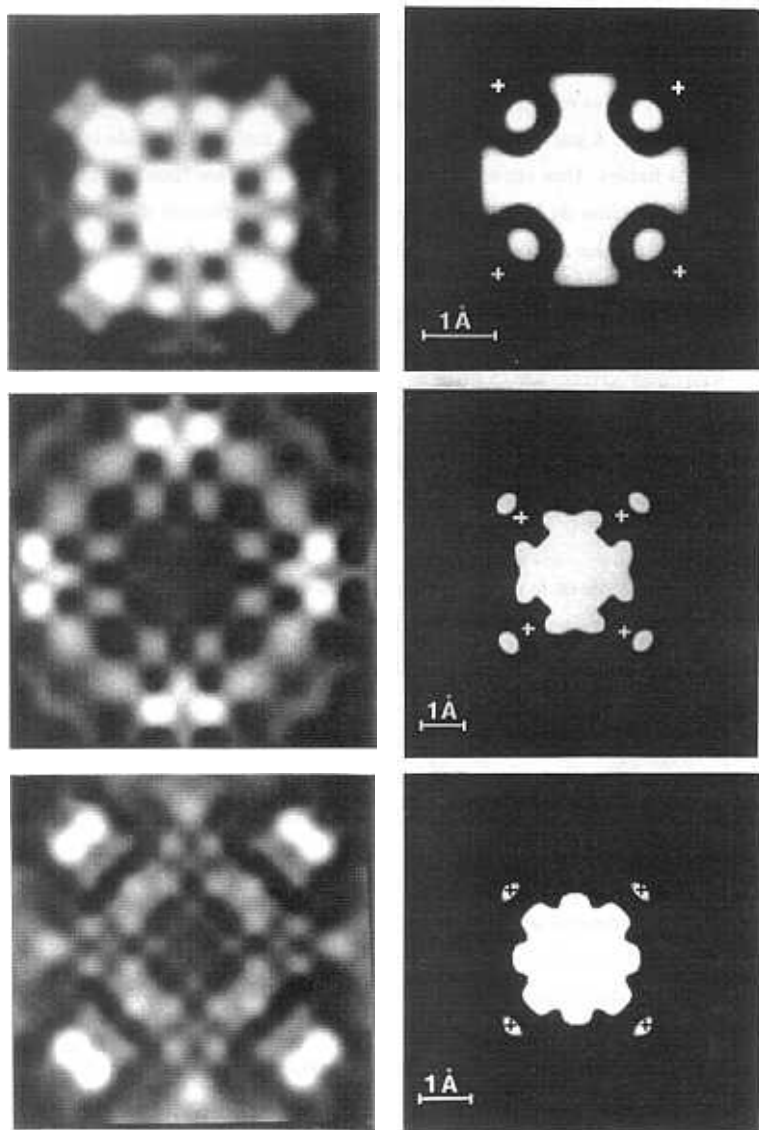


Figura 8.1: Izda.: Hologramas obtenidos a $E = 430 \text{ eV}$, 710 eV , 820 eV
Dcha.: Imágenes holográficas.

En las imágenes holográficas se han podido apreciar, no obstante, varios aspectos que merecen una consideración especial:

- (a) La aparición de un fuerte máximo de intensidad centrado en el origen de coordenadas debido a la onda de referencia.
- (b) La existencia de ligeros desplazamientos en las posiciones de los átomos de Níquel relativas a la del Oxígeno, dentro de la resolución disponible en cada caso.
- (c) Una limitada resolución en la dirección z , perpendicular a la superficie, de acuerdo con lo esperado, junto con la presencia de efectos espúreos.

Las causas de estas deficiencias han sido analizadas y se han propuesto las siguientes soluciones para conseguir una mejora de la imagen:

- (a) El máximo de intensidad ocasionado por la contribución, RR^* , de la onda de referencia, puede ser atenuado o incluso eliminado si en lugar de operar directamente con la distribución de intensidades se considera la función anisotropía $\chi(k_x, k_y)$.
- (b) Los desplazamientos en las posiciones relativas de los átomos han sido atribuidos a la fuerte influencia en las amplitudes de dispersión, $F_j(\vec{k})$, de los factores atómicos de dispersión y de sus respectivos corrimientos de fase a altas energías. Por tal motivo, sería conveniente en el tratamiento previo de los hologramas, la división de $\chi(k_x, k_y)$ por los factores atómicos de dispersión y sus factores de fase [112 - 118].
- (c) Por último, un promedio de los hologramas tomados a distintas energías, contribuiría a evitar los efectos espúreos y a mejorar las imágenes correspondientes a los cortes verticales [135].

Concluyendo, en este trabajo se ha demostrado experimentalmente la veracidad de la "interpretación holográfica" para el diagrama de LEED difuso, en el caso particular de la adsorción desordenada de Oxígeno sobre la superficie (100) del Níquel. Aunque el método se encuentra en sus inicios y todavía dista de alcanzar la resolución que se consigue en LEED convencional, presenta un futuro muy prometedor, pues permite reducir el extenso espacio de parámetros necesarios en un análisis estructural por la técnica LEED. Además en la actualidad se están estudiando las posibles mejoras en la resolución y en la reconstrucción de las imágenes que este método puede ofrecer asimismo en el ámbito de la difracción de electrones Auger y de la difracción de fotoelectrones.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Szöke, in: *Short Wavelength Coherent Radiation, Generation and Applications*, Eds.: D.J. Attwood and J. Baker, AIP Conference Proceedings No. 147 (American Institute of Physics, New York, 1986)
- [2] J.J. Barton, *Phys. Rev. Lett.* **61**, (1988) 1356
- [3] D.K. Saldin and P.L. de Andrés, *Phys. Rev. Lett.* **64**, (1990) 1270
- [4] K. Heinz and K. Müller, in: *Structural Studies of Surfaces*, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 91, Springer-Verlag (1982)
- [5] K. Heinz, *Progress in Surf. Sci.* **27**(4), (1988) 239
- [6] M.G. Lagally and J.A. Martin, *Rev. Sci. Instr.* **54**, (1983) 1273
- [7] H. Lindner, *Tesis*, Erlangen (1983)
- [8] A. Bril and F.A. Kröger, *Phil. Tech. Rev.* **12**, (1950) 120
- [9] D.G. Welkie and M.G. Lagally, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, (1979) 784
- [10] E. Lang, P. Heilmann, G. Hanke, K. Heinz and K. Müller, *Appl. Phys.* **19**, (1979) 287
- [11] K.O. Legg, M. Prutton and C. Kinniburgh, *J. Phys. C* **7**, (1974) 4236
- [12] L. De Bersuder, *Rev. Sci. Instr.* **45**, (1974) 1569
- [13] C. Berger, C. Dupuy, L. Layderant and R. Bernard, *J. Appl. Phys.* **48**, (1977) 5027
- [14] L.J. Clarke, *Phil. Mag. A* **43**, (1981) 779
- [15] M.S. Foster, J.C. Campuzano, R.F. Willis and J.C. Dupuy, *J. Microscopy* **140**, (1985) 395
- [16] C.S. Shern and W.N. Unertl, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, (1987) 1266
- [17] P. Heilmann, E. Lang, K. Heinz and K. Müller, *Appl. Phys.* **9**, (1976) 247
- [18] P. Heilmann, E. Lang, K. Heinz and K. Müller, in: *Determination of Surface Structure by LEED*, Eds.: P.M. Marcus and F. Jona (Plenum, New York, 1984)

- [19] D. von Gemünden, *Tesis Doctoral*, Erlangen (1990)
- [20] D. von Gemünden, *Tesina*, Erlangen (1986)
- [21] N. Pecher, *Tesis Doctoral*, Erlangen (1990)
- [22] K. Heinz, U. Starke, M.A. Van Hove and G.A. Somorjai, *Surf. Sci.*, (enviado)
- [23] W. Oed, H. Lindner, U. Starke, K. Heinz, K. Müller and J.B. Pendry, *Surf. Sci.* **224**, (1989) 179
- [24] W. Oed, H. Lindner, U. Starke, K. Heinz, K. Müller, D.K. Saldin, P. de Andrés and J.B. Pendry, *Surf. Sci.* **225**, (1990) 242
- [25] W. Oed, U. Starke, K. Heinz, K. Müller and J.B. Pendry, *Proceedings of ECOSS 11*, Salamanca, October 1-4, 1990
- [26] W. Oed, *Tesis Doctoral*, Erlangen (1990)
- [27] S.R. Chubb, P.M. Marcus, K. Heinz and K. Müller, *Phys. Rev. B* **41**, (1990) 5417
- [28] J.E. Demuth, P.M. Marcus and D.W. Jepsen, *Phys. Rev. B* **11**, (1975) 1460
- [29] R. Feder, S.F. Alvarado, E. Tamura and E. Kisker, *Surf. Sci.* **127**, (1983) 83
- [30] Y. Gauthier, R. Baudoing, D. Aberdam and C. Gaubert, in: *Determination of Surface Structure by LEED*, Eds: P.M. Marcus and F. Jona (Plenum, New York, 1984)
- [31] J.W.M. Frenken, J.F. van der Veen and G. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **51**, (1983) 1876
- [32] M.D. Crescenzi, F. Antonangeli, C. Bellini and R. Rosei, *Phys. Rev. Lett.* **50**, (1983) 1949
- [33] P.H. Holloway and J.B. Hudson, *Surf. Sci.* **43**, (1974) 123
- [34] J.W.M. Frenken, R.G. Smeenk and J.F. van der Veen, *Surf. Sci.* **135**, 1983) 147
- [35] K.H. Rieder, *Phys. Rev. B* **27**, (1983) 6978
- [36] P.F. Alkemade, S. Deckers, F.H.P.M. Habraken and W.F. van der Weg, *Surf. Sci.* **189/190**, (1987) 161
- [37] C.R. Brundle and H. Hopster, *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, (1981) 4871

- [38] T.S. Rahman, D.L. Mills, J.E. Black, J.M. Szeftel, S. Lehwald and H. Ibach, *Phys. Rev. B* **30**, (1984) 589
- [39] U. Starke, P.L. de Andrés, D.K. Saldin, K. Heinz and J.B. Pendry, *Phys. Rev. B* **38**, (1988), 12277
- [40] G. FÜRST, *Tesina*, Erlangen (1990)
- [41] F. Bothe, *Tesina*, Erlangen (1990)
- [42] R. Franchy, M. Wuttig and H. Ibach, *Surf. Sci.* **215**, (1989) 65
- [43] T. Narusawa, W.M. Gibson and E. Törnqvist, *Phys. Rev. Lett.* **47**, (1981) 417
- [44] D.T. Vu Grimsby, Y.K. Wu and K.A.R. Mitchell, *Surf. Sci.* **232**, (1990) 51
- [45] P.M. Marcus, J.E. Demuth and D.W. Jepsen, *Surf. Sci.* **53**, (1975) 501
- [46] T. Narusawa, W.M. Gibson and E. Törnqvist, *Surf. Sci.* **114**, (1982) 331
- [47] H. Pfnür, G. Held, M. Lindroos and D. Menzel, *Surf. Sci.* **220**, (1989) 43
- [48] L.D. Roelofs, A.R. Kortan, T.L. Einstein and R.L. Park, *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, (1981) 492
- [49] J.B. Pendry, K. Heinz and W. Oed, *Phys. Rev. Lett.* **61**, (1988) 2953
- [50] J.B. Pendry, K. Heinz and W. Oed, *Vacuum* **41**, (1990) 340
- [51] J.B. Pendry and K. Heinz, *Surf. Sci.* **230**, (1990) 137
- [52] A. Ignatiev, J.B. Pendry and T.N. Rhodin, *Phys. Rev. Lett.* **26**, (1971) 189
- [53] J.B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction*, Academic Press, London (1974)
- [54] M.A. Van Hove and S.Y. Tong, *Surface Crystallography by LEED*, Springer Series in Chemical Physics, Vol. 2, Springer, Berlin (1979)
- [55] M.A. Van Hove, W.H. Weinberg and C.-M. Chan, *Low Energy Electron Diffraction*, Springer, Berlin (1986)
- [56] L.J. Clarke, *Surface Crystallography - An Introduction to Low Energy Electron Diffraction*, Springer, Berlin (1985)

- [57] M.-L. Xu, J.J. Barton and M.A. Van Hove, *Phys. Rev. B* **39**, (1989) 8275
- [58] J.L. Beeby, *J. Phys. C* **1**, (1968) 82
- [59] S.Y. Tong, *Prog. Surf. Sci.* **7**, (1975) 1
- [60] R.S. Zimmer and B.W. Holland, *J. Phys. C* **8**, (1975) 2395
- [61] S.Y. Tong and M.A. Van Hove, *Phys. Rev. B* **16**, (1977) 1459
- [62] M.A. Van Hove and J.B. Pendry, *J. Phys. C* **8**, (1975) 1362
- [63] Y. Gauthier, R. Baudoing and L. Clarke, *J. Phys. C* **15**, (1982) 3231
- [64] P.J. Jennings and S.M. Thurgate, *Surf. Sci.* **104**, (1981) L210
- [65] W. Hösler, W. Moritz, E. Tamura and R. Feder, *Surf. Sci.* **171**, (1986) 55
- [66] M.A. Méndez, W. Oed. A. Fricke, L. Hammer, K. Heinz and K. Müller, *Surf. Sci.* (1991). (en prensa)
- [67] G. Ertl and J. Küppers. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, Chap. 9, VCH-Verlag, Weinheim (1985)
- [68] D.P. Woodruff and T.A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science*, Chap. 2, Cambridge University Press, Cambridge-London (1986)
- [69] M.A. Van Hove, S.Y. Tong and M.H. Elconin, *Surf. Sci.* **64**, (1977) 85
- [70] E. Zanazzi and F. Jona, *Surf. Sci.* **62**, (1977) 61
- [71] J.B. Pendry, *J. Phys. C* **13**, (1980) 937
- [72] J. Philip and J. Rundgren. in: *Determination of Surface Structure by LEED*, Eds: P.M. Marcus and F. Jona (Plenum, New York, 1984)
- [73] E. Lang, K. Müller, K. Heinz, M.A. Van Hove, R.J. Koestner and G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **127**, (1983) 347
- [74] R.J. Koestner, M.A. Van Hove and G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **107**, (1981) 439
- [75] M.-L. Xu and S.Y. Tong, *Phys. Rev. B* **31**, (1985) 6332

- [76] M.A. Van Hove and R.J. Koestner, in: *Determination of Surface Structure by LEED*, Eds: P.M. Marcus and F. Jona (Plenum, New York, 1984)
- [77] H.L. Davis and J.R. Noonan, in: *Determination of Surface Structure by LEED*, Eds: P.M. Marcus and F. Jona (Plenum, New York, 1984)
- [78] K. Heinz and G. Besold, *J. Phys. C* **16**, (1983) 1299
- [79] R.J. Meyer, C.B. Duke, A. Paton, J.C. Tsong, J.L. Yek, A. Kahn and P. Mark, *Phys. Rev. B* **22**, (1980) 6171
- [80] S. Andersson, B. Kasemo, J.B. Pendry and M.A. Van Hove, *Phys. Rev. Lett.* **31**, (1973) 595
- [81] J.E. Demuth, D.W. Jepsen and P.M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.* **31**, (1973) 540
- [82] J.N. Andersen, H.B. Nielsen, I. Petersen and D.L. Adams, *J. Phys. C* **17**, (1984) 173
- [83] D.L. Adams, H.B. Nielsen and J.N. Andersen, *Physica Scripta* **T4**, (1983) 22
- [84] K.A.R. Mitchell, S.A. Schlatter and R.N.S. Sodhi, *Can. J. Chem.* **64**, (1986) 1435
- [85] J.B. Pendry and D.K. Saldin, *Surf. Sci.* **145**, (1984) 33
- [86] J.B. Pendry, in: *The Structure of Surfaces*, Eds: M.A. Van Hove and S.Y. Tong, Springer Series in Surface Science, Vol. 2, p. 124, Springer-Verlag (Berlin, 1985)
- [87] D.K. Saldin and J.B. Pendry, *Comp. Phys. Commun.* **42**, (1986) 399
- [88] D.K. Saldin, J.B. Pendry, M.A. Van Hove and G.A. Somorjai, *Phys. Rev.* **31**, (1985) 1216
- [89] K. Heinz, D.K. Saldin and J.B. Pendry, *Phys. Rev. Lett.* **55**, (1985) 2312
- [90] K. Heinz, K. Müller, W. Popp and H. Lindner, *Surf. Sci.* **173**, (1986) 366
- [91] P. Piercy, P.A. Heimann, G. Michalk and D. Menzel, *Surf. Sci.* **219**, (1989) 189
- [92] K. Heinz, *Vacuum* **41**, (1990) 328
- [93] G. Illing, D. Heskett, E.W. Plummer, H.-J. Freund, J. Sommers, Th. Lindner, A.M. Bracshaw, U. Buskotte, M. Neumann, U. Starke, K. Heinz, P.L. de Andrés, D.K. Saldin and J.B. Pendry, *Surf. Sci.* **206**, (1988) 1

- [94] G.S. Blackman, M.-L. Xu, D.F. Ogletree, M.A. Van Hove and G.A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **61**, (1988) 2352
- [95] P. Heimann, G. Mischalk, P. Piercy and D. Menzel, *Surf. Sci.*, (1991) (en prensa)
- [96] P.A. Lee and J.B. Pendry, *Phys. Rev. B* **11**, (1975) 2795
- [97] P.J. Durham, J.B. Pendry and C.H. Hodges, *Comp. Phys. Commun.* **25**, (1982) 193
- [98] D.D. Vvedensky, D.K. Saldin and J.B. Pendry, *Comp. Phys. Commun.* **40**, (1986) 421
- [99] M.A. Van Hove, R.F. Lin and G.A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **51**, (1983) 778
- [100] P.J. Rous, J.B. Pendry, D.K. Saldin, K. Heinz, K. Müller and N. Bickel, *Phys. Rev. Lett.* **57**, (1986) 2951
- [101] P.J. Rous and J.B. Pendry, *Surf. Sci.* **219**, (1989) 355
- [102] J.C. LeBossé, J. Lopez, J. Rousseau and I. Zasada, *J. Phys. C* **21**, (1988) 565
- [103] H. Ibach and S. Lehwald, *Surf. Sci.* **176**, (1986) 629
- [104] P.L. de Andrés, P.J. Rous and J.B. Pendry, *Surf. Sci.* **193**, (1988) 1
- [105] L. Hammer, T. Hertlein and K. Müller, *Surf. Sci.* **178**, (1986) 693; L. Hammer, *Tesis Doctoral*, Erlangen (1985)
- [106] U. Starke, P. Bayer, H. Hloch and K. Heinz, *Surf. Sci.* **216**, (1989) 325
- [107] G.R. Harp, D.K. Saldin and B.P. Tonner, *Phys. Rev. Lett.* **65**, (1990) 1012
- [108] G.R. Harp, D.K. Saldin and B.P. Tonner, *Phys. Rev. B* **42**, (1990) 9199
- [109] G.R. Harp, D.K. Saldin, X. Chen, Z.-L. Han and B.P. Tonner, *J. Electron Spectr.*, (enviado)
- [110] M.A. Méndez, J. Guerrero, C. Glück, P.L. de Andrés, K. Heinz, D.K. Saldin and J.B. Pendry, *Phys. Rev. B*, (enviado)
- [111] M.A. Méndez, C. Glück and K. Heinz, *J. Phys. C*, (enviado)
- [112] C.M. Wei, T.C. Zhao and S.Y. Tong, *Phys. Rev. Lett.* **65**, (1990) 2278

- [113] S.Y. Tong, C.M. Wei, T.C. Zhao, H. Huang and Hua Li, *Phys. Rev. Lett.* **66**, (1991) 60
- [114] C.M. Wei, T.C. Zhao and S.Y. Tong, *Phys. Rev. B* **43**, (1991) 6354
- [115] S. Hardcastle, Z.-L. Han, G.R. Harp, J. Zhang, B.L. Chen, D.K. Saldin and B.P. Tonner, *Surf. Sci. Lett.* (1991), (en prensa)
- [116] B.P. Tonner, Zhi-Lan Han, G.R. Harp and D.K. Saldin, *Phys. Rev. B* (1991), (en prensa)
- [117] D.K. Saldin, G.R. Harp, B.L. Chen and B.P. Tonner, *Phys. Rev. B* (1991), (en prensa)
- [118] S. Thevuthasan, G.S. Herman, A.P. Kaduwela, R.S. Saiki, Y.J. Kim and C.S. Fadley, *Phys. Rev. Lett.*, (enviado)
- [119] D. Gabor, *Nature* **161**, (1948) 777
- [120] D. Gabor, *Proc. Roy. Soc. A* **197**, (1949) 454
- [121] H. Lichte, *Ultramicroscopy* **20**, (1986) 293; *Physica B* **151**, (1988) 214
- [122] A. Tonomura, *Rev. Mod. Phys.* **59**, (1987) 639
- [123] J.J. Barton, *Phys. Rev. Lett.* **61**, (1988) 1356
- [124] E.N. Leith and J. Upatniecks, *J. Opt. Soc. Amer.* **52**, (1962) 1123
- [125] E. Hecht and A. Zajak, *Optics*, Addison-Wesley, Reading (1980)
- [126] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, Oxford (1980)
- [127] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky and W.T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cambridge (1986)
- [128] H. Hilferink, E. Lang and K. Heinz, *Surf. Sci.* **93**, (1980) 398
- [129] H. Cronacher, K. Heinz, K. Müller, M.-L. Xu and M.A. Van Hove, *Surf. Sci.* **209**, (1989) 387
- [130] K. Heinz, U. Starke and F. Bothe, *Surf. Sci. Lett.* **243**, (1991) L70
- [131] P.L. de Andrés, (comunicación privada)

- [132] NAG Library (MK 13)
- [133] P.J. Rous, (comunicación privada)
- [134] U. Starke, *Tesis Doctoral*, Erlangen (1989)
- [135] D.K. Saldin, (comunicación privada)

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Klaus Heinz cuyo continuo estímulo ha hecho posible llevar este trabajo a buen fin, por las múltiples discusiones con él mantenidas y su constante interés.

Asimismo agradezco profundamente al Dr. Federico Soria el haber orientado mis primeros pasos en la Física de Superficies y haberme brindado la inigualable oportunidad de iniciar este trabajo de colaboración entre los Institutos de Madrid y de Erlangen.

Mi reconocimiento al Dr. Jose Luis Sacedón, jefe del grupo de Lámina Delgada del ICMN de Madrid, y al Dr. Klaus Müller, director del Instituto de Física Aplicada de Erlangen, que han puesto a mi disposición los medios de ambos Institutos.

Quiero agradecer al Dr. Pedro de Andrés, al Dr. Wolfgang Oed y al Dr. Gerhard Besold su colaboración en el tratamiento teórico de los datos experimentales.

Mi agradecimiento a D. Christian Glück, a D. Alexander Fricke, al Dr. Lutz Hammer y al Dr. Detlef von Gemünden por la ayuda prestada en la preparación de los experimentos y por el mantenimiento del equipo de toma de imágenes.

Deseo dar las gracias a D^a Regina Müller por el esmero puesto en el revelado de las fotografías incluidas en este trabajo y a D. Elmar Pörschke por su inagotable paciencia en el mecanografiado impecable del manuscrito original.

A mi amiga Teresa Cuberes que ha facilitado en todo momento los trámites burocráticos, por su gran apoyo en la distancia, gracias.

Quiero expresar mi gratitud a los dos grupos de estudiantes alemanes y españoles que en ambos Institutos han llenado el ambiente de alegría.

Por último agradezco al Ministerio de Educación y Ciencia la financiación de mi estancia en ambos Institutos mediante una beca F.P.I.